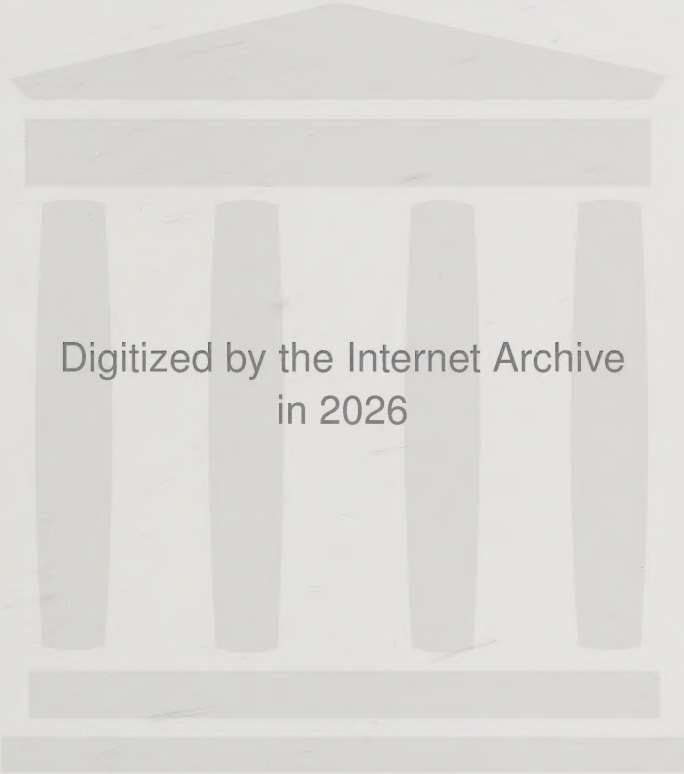


Chromatogramm-spektrophotometrische
Bestimmung des Lactucins und
Lactucopikrins im Milchsaft der
Lactuca virosa L. und der Photo-
reaktionsprodukte des Lactucins

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
im Fachbereich Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Mei-li Pfennig-Yeh
aus Chia-yl, Taiwan

Berlin 1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Chromatogramm-spektrophotometrische
Bestimmung des Lactucins und
Lactucopikrins im Milchsaft der
Lactuca virosa L. und der Photo-
reaktionsprodukte des Lactucins

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
im Fachbereich Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Mei-li Pfennig-Yeh
aus Chia-yi, Taiwan

Berlin 1973



1. Referent: Professor Dr. G. Schenck

2. Referent: Professor Dr. K.-H. Frömming

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Dezember 1973

Tag der Promotion:

Meinen Eltern und meinem Mann

in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Gerhard Schenck durchgeführt. Für die Überlassung des Themas sowie seine großzügige Unterstützung und Förderung möchte ich ihm aufrichtig und herzlich danken.

Herrn Professor Dr. Karl-Heinz Gensch danke ich für seine stete Bereitschaft zu kritischer Diskussion meiner Arbeit. Herrn Dr. Manfred Huke möchte ich für seine wertvollen Diskussionen über photochemische Reaktionen danken.

Dank schulde ich ebenfalls den Direktoren des Pharmazeutischen Instituts, den Herren Professoren Fritz Eiden, Karl-Heinz Frömming, Hans Möhrle und Klaus Rehse.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung.....	1
2. Versuchsdurchführung und Ergebnisse.....	4
2.1. Quantitative Bestimmung des Lactucins und Lactucopikrins.....	4
2.1.1. Bisherige Bestimmungsmethoden des Lactucins und Lactucopikrins.....	4
2.1.2. Grundlagen der Remissions- spektrophotometrie.....	5
2.1.3. Untersuchung der Lichtempfind- lichkeit von Lactucinlösungen.....	9
2.1.4. Aufnahme der Absorptionsspektren des Lactucins und Lactucopikrins auf Kieselgel... 13	13
2.1.5. Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Lactucin auf Dünnschichtchromatogrammen.....	15
2.1.6. Einfluß der Lichtempfindlichkeit des Lactucins auf die remissions-spektro- photometrische Bestimmung.....	15
2.1.7. Experimentelle Voraussetzung für reproduzierbare Remissionsmessung.....	22
2.1.8. Quantitative Bestimmung von Lactucin und Lactucopikrin.....	34
2.1.9. Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactucopikrin in gefriergetrocknetem Milchsaft.....	47
2.1.10. Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactucopikrin in frischem Milchsaft.....	55
2.2. Untersuchungen der photochemischen Reaktion des Lactucins.....	74
2.2.1. Dünnschichtchromatographische Unter- suchungen der Photoreaktionsprodukte des Lactucins.....	80
2.2.2. Massenspektrometrische Untersuchungen der Photoreaktionsprodukte des Lactucins.....	83
2.2.3. Spektrophotometrische Verfolgung der Bildung der Photoreaktionsprodukte des Lactucins.....	88

2.2.4.	Chromatogramm-spektrophotometrische Bestimmungen der Photoreaktionsprodukte des Lactucins.....	100
3.	Experimenteller Teil.....	110
3.1.	Allgemeine Angaben.....	110
3.2.	Reindarstellung von Lactucin.....	111
3.2.1.	Durchführung der Säulenchromatographie mit Kieselgel.....	111
3.2.2.	Präparative Schichtchromatographie.....	111
3.2.3.	Lactucin-Reindarstellung mit Aluminiumoxid.....	112
3.3.	Darstellung von Lactucopikrin.....	112
3.3.1.	Herstellung von Rohlactucopikrin.....	112
3.3.2.	Reindarstellung von Lactucopikrin.....	113
3.4.	Herstellung eines gefriergetrockneten Milchsaftpulvers.....	113
3.5.	Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Lactucinlösungen.....	113
3.6.	Auftragung der Substanzen.....	114
3.7.	Messung der Absorptionsspektren des Lactucins und Lactucopikrins auf Kieselgel.	114
3.8.	Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Lactucin auf Dünnschichtchromatogrammen....	115
3.9.	Einfluß der Lichtempfindlichkeit des Lactucins auf die remissions-spektrophotometrische Bestimmung.....	115
3.10.	Prüfung der Reproduzierbarkeit chromatogramm-spektrophotometrischer Meßwerte.....	116
3.11.	Quantitative Bestimmung von Lactucin und Lactucopikrin.....	117
3.12.	Quantitative Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactucopikrin in gefriergetrocknetem Milchsafte.....	118
3.13.	Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactucopikrin in frischem Milchsafte.....	119

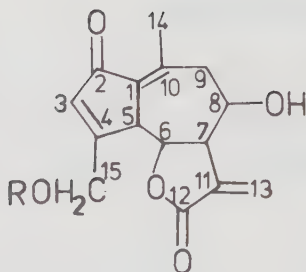
3.14.	Darstellung der Photoprodukte des Lactucins für die dünn-schicht-chromato- graphischen und massenspektrometrischen Untersuchungen.....	120
3.15.	Spektrometrische Verfolgung der photo- chemischen Reaktion des Lactucins.....	121
3.16.	Chromatogramm-spektrophotometrische Bestimmung der Photoreaktionsprodukte des Lactucins.....	122
4.	Zusammenfassung.....	124
5.	Literaturverzeichnis.....	127

1. Einleitung und Problemstellung

Der Giftlattich, *Lactuca virosa*, ist seit dem Altertum als Heilpflanze bekannt, von der besonders der getrocknete Milchsaft, das Lactucarium, als Sedativum und Hustenmittel verwendet wurde.

Zu Pythagoras Zeiten, im 5. Jahrhundert v. Chr., wurde dem Milchsaft narkotische und diuretische Eigenschaften zugeschrieben (1). In den Schriften von Dioscurides (2), Plinius (1) und Galen (3) wurde die Droge eingehend beschrieben. Dann findet man das Lactucarium erst wieder in dem Kräuterbuch von Lonicerus - 1560 - erwähnt (4). Der Wiener Arzt Collins (1) empfahl 1771 das Lactucarium als Opiumersatz, Coxe (5) (1799) verordnete es als Narkotikum und François (6) spricht Anfang des 19. Jahrhunderts von einer exzellenten hypnotischen Wirkung.

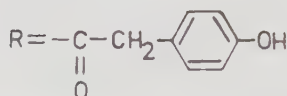
Die vielfach beschriebene pharmakologische Wirkung des Lactucariums veranlasste einige Forscher, nach den wirksamen Inhaltsstoffen des Lactucariums zu suchen. So isolierte Buchner (7) 1832 einen Bitterstoff, den er Lactucin nannte. In reiner Form wurde Lactucin von Walz (8) 1839 und von Ludwig und Kromayer (9) 1862 isoliert. Erst 1937 wurde von Schenck (10) ein weiterer pharmakologisch wirksamer Inhaltsstoff isoliert, den er Lactucopikrin nannte. Die Struktur des Lactucins (I) wurde 1958 gleichzeitig von den Arbeitskreisen Barton (11) und Šorm (12), die des Lactucopikrins (II) 1960 von Michel und Högenauer (13) aufgeklärt.



Lactucin (I):

$R = -H$

Lactucopikrin (II):



Nach der Isolierung der beiden Inhaltsstoffe Lactucin und Lactucopikrin haben neben einer Reihe von Pharmakologen und Klinikern (14,15,16,17,18,19,20) besonders Forst (21,22) und Eichler (23) diese beiden Substanzen und den Trockenextrakt des Milchsafte eingehend auf ihre pharmakologische Wirksamkeit untersucht, wobei sich ergeben hatte, daß Lactucin und Lactucopikrin zentral sedativ wirksam sind. In der klinischen Anwendung erwies sich der Trockenextrakt als ein gutes antitussives Mittel, das zwar, verglichen mit Morphin-derivaten, von schwächerer Wirkung ist, aber nicht süchtig macht. Bei diesen Untersuchungen zeigten sich unterschiedliche Wirkungen, die einmal auf die Qualität der Pflanzen, auf ihre Provenienz und auf die Herstellungsmethoden des Trockenextraktes zurückzuführen sind, aber vor allem darauf, daß es zu dieser Zeit noch nicht möglich war, die Inhaltsstoffe des Milchsafte reproduzierbar zu bestimmen (24,25, 26,27,28,29).

Eine genaue und spezifische Gehaltsbestimmung für Lactucin und Lactucopikrin ist jedoch gerade die Voraussetzung für eine abschließende pharmakologische Beurteilung von Lactucapräparaten. Es stellt sich daher für die vorliegende Arbeit die Aufgabe, eine zuverlässige Gehaltsbestimmung für diese Verbindungen zu entwickeln. Dabei soll dieses Verfahren auch auf die Bestimmung der Inhaltsstoffe von kleinsten Mengen Milchsaft anwendbar sein.

Zur Lösung dieser Aufgaben wurde das Verfahren der Remissions-Spektrophotometrie von Dünnschichtchromatogrammen herangezogen (30,31,32,33,34). Mit diesem Verfahren sollten auch die Photoreaktionsprodukte des lichtempfindlichen Lactucins quantitativ bestimmt werden, um nähere Aussagen über die Photoreaktion des Lactucins (41) machen zu können. Dabei interessierte besonders, ob auch höhere Alkohole mit Lactucin unter Lichteinwirkung reagieren und in welchem Ausmaß daneben auch das Umlagerungsprodukt des Lactucins entsteht.

2. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

2.1. Quantitative Bestimmung des Lactucins und Lactucopikrins

2.1.1. Bisherige Bestimmungsmethoden des Lactucins und Lactucopikrins

Die quantitative Bestimmung der Bitterstoffe Lactucin und Lactucopikrin wurde in einer größeren Reihe von Arbeiten versucht (24,25,26,27,28,29), nichtzuletzt deshalb, um die seit langem bekannte pharmakologische Wirksamkeit der Inhaltsstoffe festzulegen. So haben Schenck und Graf (24) durch gustometrische Bestimmung den Gehalt von Lactucin und Lactucopikrin im Milchsaft der *Lactuca virosa* ermittelt. Außerdem haben Schenck, Schreiber und Graf (26) durch Reduktion von Lactucin mit Zink in salzsaurer Lösung und durch Vermessen des dabei entstehenden Farbkomplexes nur den Bitterstoff Lactucin bestimmen können. Weiterhin haben diese Autoren bei Braunfärbungen, die bei der Behandlung von Lactucin und Lactucopikrin mit Alkalien entstehen, kolorimetrisch bestimmt. Als weitgehend spezifische Bestimmungsmethode erwies sich die von Schmitt (27) angewendete, nach der er Lactucopikrin enthaltende Lösungen mit Kaliumcyanid und Alkalien versetzte und einer photochemischen Reaktion unterwarf.

Alle diese Reaktionen haben den Nachteil, daß die Bestimmung des einen Bitterstoffes nie ohne Störung durch den anderen durchzuführen ist. Zur genauen Bestimmung der Bitterstoffe ist ihre nicht einfache Trennung notwendig. Die in der vorliegende Arbeit angewendete chromatogrammspektrophotometrische Methode ermöglicht gleichzeitig die Trennung und die ungestörte Bestimmung der einzelnen Bitterstoffe.

2.1.2. Grundlagen der Remissions-Spektrophotometrie

Von den zur direkten quantitativen Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen angewendeten Verfahren der Absorptionsmessung, der Remissionsmessung und der Fluoreszenzmessung wurde die Remissions-Spektrophotometrie als das am wenigsten aufwendigen Verfahren herangezogen, weil die zu bestimmenden Verbindungen Lactucin und Lactucopikrin im UV-Bereich absorbieren.

Bei der Remissionsspektrophotometrie wird monochromatisches Licht von der zu untersuchenden Substanz auf der Dünnschichtplatte zum Teil absorbiert und das nicht absorbierte Licht diffus remittiert. Die Schwächung der Meßstrahlung durch die Absorption der Probe wird gemessen. Als Meßgröße dient der Remissionsgrad R , der ausgedrückt wird durch die von der Probe diffus reflektierte Strahlung Φ , bezogen auf die unter gleichen Bedingungen von einem mattweißen Standard bzw. von dem weißen Plattenuntergrund diffus reflektierten Strahlung Φ_0 , wobei die Probe die Eigenschaften eines Lambert-Strahlers haben soll (35).

$$R = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

Nach der von Kubelka und Munk (36) 1931 aufgestellten Theorie erhält man für den Fall unendlicher Schichtdicke bei regellos verteilten streuenden Teilchen und monochromatischer Bestrahlung eine Beziehung zwischen dem Remissionsgrad und dem Absorptionskoeffizienten:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{\xi \cdot c}{s}$$

R_{∞} stellt den absoluten Remissionsgrad bei einer Schichtdicke dar, die sehr groß ist gegenüber der Wellenlänge des Lichtes, bei dem gemessen wird.

k ist der sogenannte Absorptionskoeffizient.

ist eine Stoffkonstante, die dem molaren Extinktionskoeffizienten des Lambert-Beer'schen Gesetzes entspricht.

s bezeichnet den Streukoeffizient.

Sein Wert ist unabhängig von der Wellenlänge, jedoch eine Funktion der Korngröße. In der Praxis kann er als konstant angenommen werden, sofern die Auswertung unter gleichen äußeren Bedingungen erfolgt.

Unter bestimmten Voraussetzungen, die von Kortüm und Mitarbeitern (37) für Pulververdünnungen eingehend untersucht wurden, besteht in der Praxis für Substanzen, welche an einem Weiss-Standard absorbiert sind, Proportionalität zwischen Remissionsgrad und Substanzkonzentration c :

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{\xi \cdot c}{s}$$

R ist der relative Remissionsgrad, bezogen auf einen Weiss-Standard (benachbarte substanzfreie Zone auf der gleichen Dünnschichtplatte). Der Weiss-Standard kann dabei als Teststoff-Verdünnungsmittel betrachtet werden wie die Lösungsmittel bei Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes

zur Bestimmung der Konzentration in Lösungen.

ist eine Stoffkonstante, die dem molaren Extinktionskoeffizienten des Lambert-Berr'schen Gesetzes entspricht.

Zur Ermittlung der Substanzkonzentration kann eine Eichgerade erstellt werden, wobei der $\frac{k}{s}$ - Wert (im folgenden als Kubelka-Munk-Wert bezeichnet), in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen wird. Wegen unterschiedlicher Beschaffenheit der Trägerschichten sollte für jede Platte stets eine Eichgerade erstellt werden.

Außerdem können Remissionsortskurven aufgenommen werden, aus denen die Flächen F nach der Beziehung

$$F = H \times B_{1/2} \quad (H = \text{Höhe, } B_{1/2} = \text{Halbw.Br.})$$

der glockenförmigen Ortskurven ermittelt werden, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Zur Erstellung einer Eichgeraden werden die Flächen oder Flächenquadrate in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dargestellt.

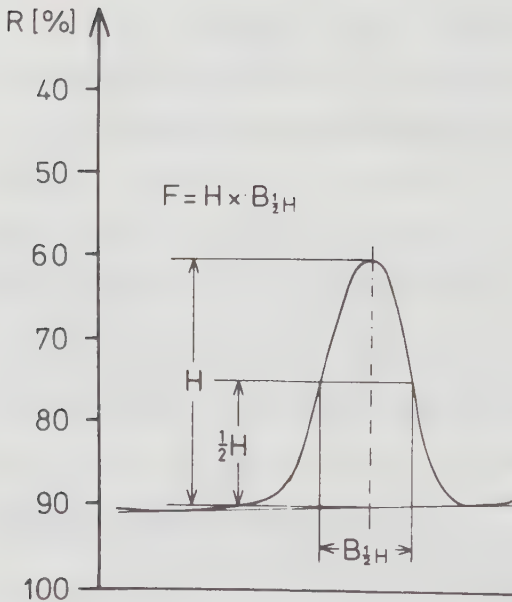
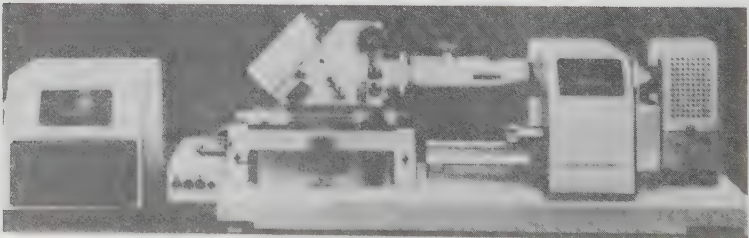


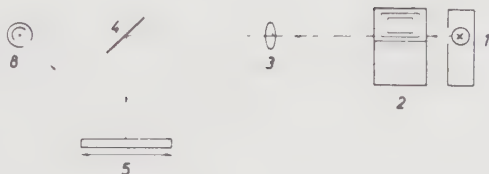
Abb. 1: Flächenauswertung aus Remissionsortskurve

Die Konzentration kann auch rechnerisch mit Hilfe eines Komputersprogramms direkt aus den Remissionsortskurven ermittelt werden (38). Zur Remissionsmessung wurde das Zeiss-Chromatogramm-Spektralphotometer PMQ II herangezogen (s. Abb. 2).

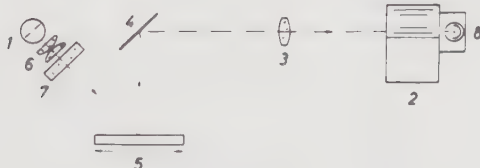


Der vereinfachte Strahlengang ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Anordnung M-Pr



Anordnung Pr-M



2.1.3. Untersuchung der Lichtempfindlichkeit von Lactucin- lösungen

Zur Prüfung der Haltbarkeit von Lactucin-Lösungen, wie sie bei den nachfolgenden Untersuchungen als Standardlösungen verwendet werden sollten, wurden je 0,02 %ige Lösungen in Wasser, Methanol und Dioxan

1. 40 Tage lang im Dunkeln
2. 12 Stunden lang im Sonnenlicht
3. 80 Minuten lang unter intensiver UV-Bestrahlung
(Hg-Hochdruckbrenner)

aufbewahrt, und nach bestimmten Zeitabständen die Extinktionen der Lösungen bei 256 nm gemessen.

Die Extinktionswerte sind in Tabelle 1 bis 3 wiedergegeben und ihre Abhängigkeit von der Zeit in den Abb. 4 bis 6 dargestellt.

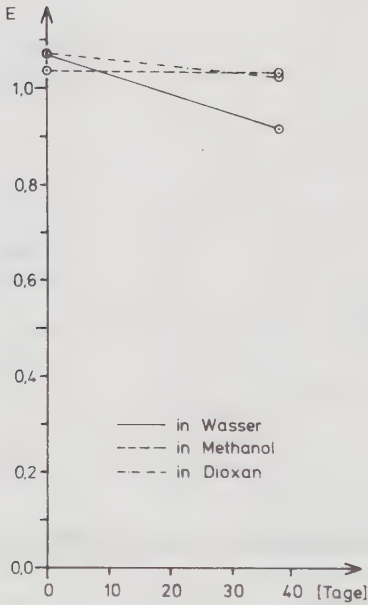


Abb. 4: Extinktionswerte von Lactucin-Lösungen bei Aufbewahrung im Dunkeln

Tage	Extinktion		
	Wasser	Methanol	Dioxan
0	1,073	1,036	1,071
40	0,994	1,030	1,022

Tab. 1: Extinktionswerte von Lactucin-Lösungen bei Aufbewahrung im Dunkeln

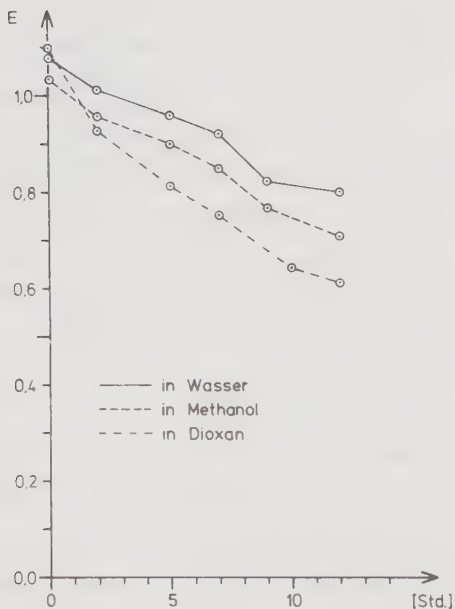


Abb. 5: Extinktionswerte von Lactucin-Lösungen unter Einwirkung von Tageslicht

Zeit [Std.]	Extinktion		
	Wasser	Methanol	Dioxan
0	1,082	1,034	1,098
2	1,012	0,958	0,926
5	0,960	0,901	0,818
7	0,921	0,850	0,752
9	0,822	0,768	-
10	-	-	0,642
12	0,80	0,71	0,612

Tab. 2: Extinktionswerte von Lactucin-Lösungen unter Einwirkung von Tageslicht

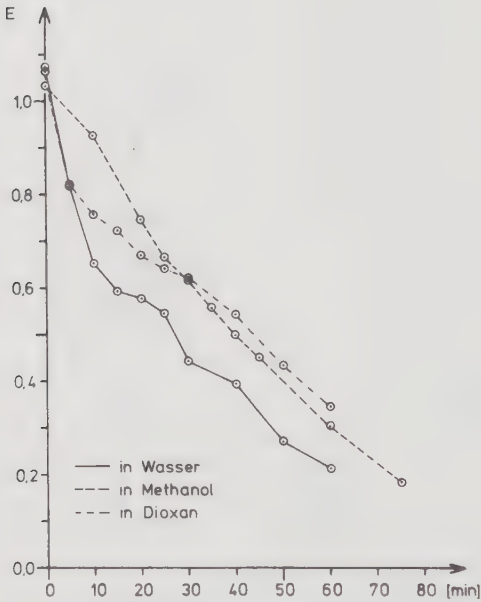


Abb. 6:
Extinktionswerte
von Lactucin-
Lösungen unter
Einwirkung von
UV-Licht

Zeit [min]	Extinktion		
	Wasser	Methanol	Dioxan
0	1,072	1,032	1,063
5	0,818	-	0,82
10	0,655	0,925	0,755
15	0,592	-	0,72
20	0,575	0,743	0,666
25	0,541	0,663	0,639
30	0,48	0,612	0,62
35	-	0,555	-
40	0,39	0,495	0,54
45	-	0,448	-
50	0,27	-	0,43
60	0,22	0,30	0,34
75	-	0,18	-

Tab. 3:
Extinktionswerte
von Lactucin-
Lösungen unter
Einwirkung von
UV-Licht

Wie die Abbildungen 4 bis 6 zeigen, verändern sich die Extinktionswerte beim Stehen im Dunkeln nach 40 Tagen kaum merklich. Nach 12 Stunden langem Stehen im Sonnenlicht nehmen die Extinktionen der Lactucin-Lösungen im Wasser von $E = 1,11$ auf $E = 0,6$ ab. Unter intensiver UV-Lichteinwirkung verringern sich die Extinktionen der Lactucin-Lösungen in Dioxan von $E = 1,07$ innerhalb von 60 Minuten auf $E = 0,35$, in Methanol innerhalb von 75 Minuten von $E = 1,05$ auf $E = 0,2$ und in Wasser innerhalb von 60 Minuten von $E = 1,05$ auf $E = 0,2$.

Es waren also im Dunkeln bis zu 40 Tagen keine nennenswerten Abnahme des Lactucins zu beobachten. Daher ist eine Zersetzung des Lactucins in diesen Lösungsmitteln über einen längeren Zeitraum nicht zu erwarten.

2.1.4. Aufnahme der Absorptionsspektren des Lactucins und Lactucopikrins auf Kieselgel

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums des Lactucins und Lactucopikrins wurden die Remissionen des Lactucins und Lactucopikrins auf einer Kieselgel-Fertigplatte (Merck 5715) zwischen 230 und 300 nm gemessen. Die erhaltenen Absorptionsspektren sind in Abb. 7 und 8 wiedergegeben. Sie zeigen bei 262 nm ein Absorptionsmaximum. Die folgenden Untersuchungen wurden bei dieser Wellenlänge durchgeführt.

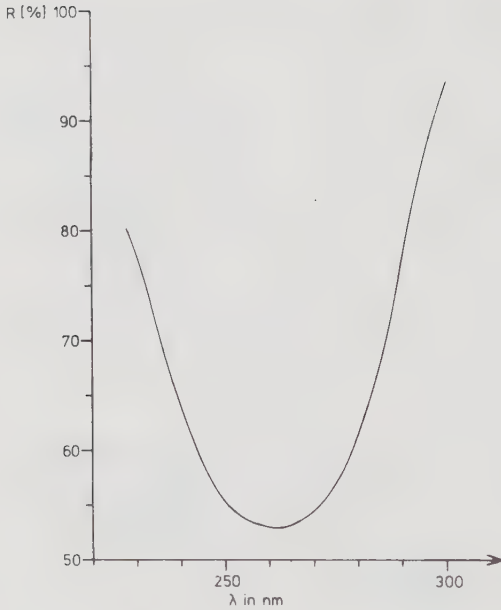


Abb. 7:
Absorptions-
spektrum von
Lactucin auf
Kieselgel

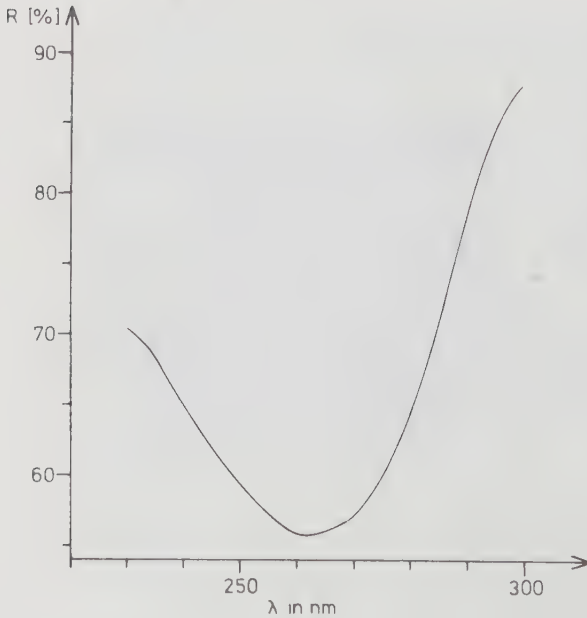


Abb. 8:
Absorptions-
spektrum von
Lactucopikrin
auf Kieselgel

2.1.5. Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Lactucin auf Dünnschichtchromatogrammen

Zur Prüfung der Lichtempfindlichkeit des Lactucins auf Dünnschichtchromatogrammen wurde Lactucin auf Kieselgel aufgetragen, chromatographiert und nach Aufbewahrung der Platten im Dunkeln oder bei Tageslicht in bestimmten Zeitabständen remissions-spektrophotometrisch vermessen. Die Lactucinflecken hatten vor der Aufbewahrung einen Remissionsgrad von 61,4 % bezogen auf den Untergrund (100 %).

Die Remissionsgrade in Abhängigkeit von der Zeit sind in Tabelle 4 aufgeführt und in Abbildung 9 graphisch dargestellt. Wie die Tabelle zeigt, nimmt die Remission dieser Flecken im Dunkeln nach einer Aufbewahrungszeit von etwa einem Monat kaum merklich ab; nach Aufbewahrung bei Tageslicht nimmt die Remission in der gleichen Zeit auf 76,2 % zu.

2.1.6. Einfluß der Lichtempfindlichkeit des Lactucins auf die remissions-spektrophotometrische Bestimmung

Um zu prüfen, wieweit die Lichtempfindlichkeit des Lactucins Einfluß auf die Gehaltsbestimmung hat, wurden fünf Standard-Lactucinlösungen mit steigender Konzentration und die Lösungen eines gefriergetrockneten Milchsaftpulvers auf Kieselgelplatten aufgetragen, chromatographiert und nach Aufbewahrung der Platten im Dunkeln oder bei Tageslicht in bestimmten Zeitabständen remissions-spektrophotometrisch

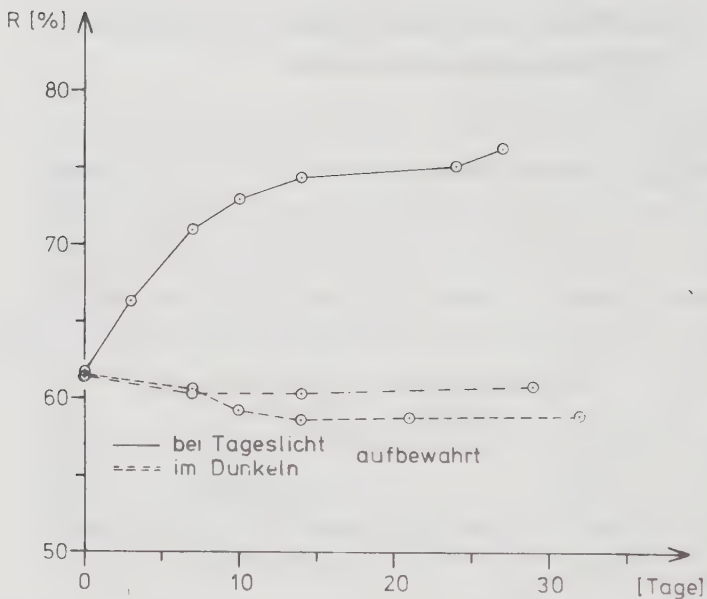


Abb. 9: Remissionsgrad von Lactucin auf kieselgel in Abhängigkeit von der Aufbewahrungszeit im Dunkeln und bei Tageslicht.

Tage	Remissionsgrad [%]		
	Dunkel		Tageslicht
0	61,4	61,4	61,7
3	-	-	66,2
7	60,2	60,3	70,9
10	-	59,2	72,9
14	60,3	58,6	74,3
21	-	58,8	-
24	-	-	75,0
27	-	-	76,2
29	60,8	-	-
32	-	58,9	-

Tab. 4: Remissionsgrad von Lactucin auf Kieselgel in Abhängigkeit von der Aufbewahrungszeit im Dunkeln und bei Tageslicht.

vermessen. Aus den Meßwerten der Standardlösungen wurde nach der Kubelka-Munk-Methode eine Eichgerade erstellt, mit deren Hilfe die Lactucinmengen der Milchsafthproben ermittelt werden konnten. Die nach dem Aufbewahren des Chromatogramms im Dunkeln ermittelten Lactucinmengen in Abhängigkeit von der Zeit sind in Tabelle 5 wiedergegeben, die Eichgeraden in Abb. 10 graphisch dargestellt. Die ermittelten Lactucinmengen der dem Tageslicht ausgesetzten Platte sind in Tabelle 6 und 6a wiedergegeben, die entsprechenden Eichgeraden in Abb. 11 graphisch dargestellt.

Wie Tabelle 5 und Abb. 10 zeigen, ist nach Aufbewahrung im Dunkeln nur eine geringe Veränderung der Kubelka-Munk-Werte festzustellen. Aus Tabelle 6, 6a und Abb. 11 geht hervor, daß aber unter der Einwirkung von Tageslicht die Standards und auch die Proben etwa gleichsinnig abnehmen. Bei einer Aufbewahrungszeit bis zu fünf Tagen ändern sich die ermittelten Lactucinmengen praktisch nicht, bei einer Aufbewahrungszeit von einem Monat aber nehmen sie scheinbar um etwa 20 % zu.

Tage	Daten	Bahn							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
		1,032	Probe	12,124	Probe	23,082	4,034	Probe	34,86
	MSP Einwaage ($\mu\text{g}/\text{Fleck}$)	-	40,20	-	61,00	-	-	80,22	-
0	R(P) k/s	85,7 ,0119	79,2 ,0273	74,9 ,0421	72,8 ,0508	66,1 ,0869	62,1 ,1157	68,5 ,0724	58,4 ,1482
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$ gef.	-	1,47	-	2,14	-	-	2,76	-
	% Lc im MSP	-	3,66	-	3,51	-	-	3,44	-
	% Lc im MSP	3,54							
7	R(P) R(U) k/s	83,3 98,7 ,0166	77,1 99,0 ,0339	73,0 97,8 ,0497	70,7 97,5 ,0604	64,5 98,0 ,0975	60,6 98,0 ,1279	66,2 97,5 ,0860	56,8 97,4 ,1640
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$ gef.	-	1,48	-	2,17	-	-	2,85	-
	% Lc im MSP	-	3,68	-	3,56	-	-	3,55	-
	% Lc im MSP	3,60							
21	R(P) R(U) k/s	81,4 97,1 ,0209	75,8 97,4 ,0383	71,6 96,9 ,0558	69,0 97,1 ,0692	62,9 96,8 ,1089	59,1 96,4 ,1408	64,6 95,9 ,0961	55,3 96,3 ,1800
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$ gef.	-	1,45	-	2,20	-	-	2,86	-
	% Lc im MSP	-	3,60	-	3,60	-	-	3,56	-
	% Lc im MSP	3,59							
28	R(P) R(U) k/s	82,4 97,2 ,0184	76,8 99,1 ,0350	71,4 96,4 ,0566	69,3 96,7 ,0674	62,4 96,4 ,1126	58,4 95,4 ,1471	63,6 96,8 ,1037	53,0 95,6 ,2074
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$ gef.	-	1,43	-	2,18	-	-	3,01	-
	% Lc im MSP	-	3,56	-	3,58	-	-	3,75	-
	% Lc im MSP	3,63							

Tab. 5: Änderung des Lactucins auf der Kieselgel-Platte, die im Dunkeln aufbewahrt wurde. Abkürzungen: Lc = Lactucin; MSP = Milchsaftpulver; R(P) = Remissionsgrad der Probe in %; R(U) = Remissionsgrad des substanzfreien Untergrundes in %; k/s = Kubelka-Munk-Wert.

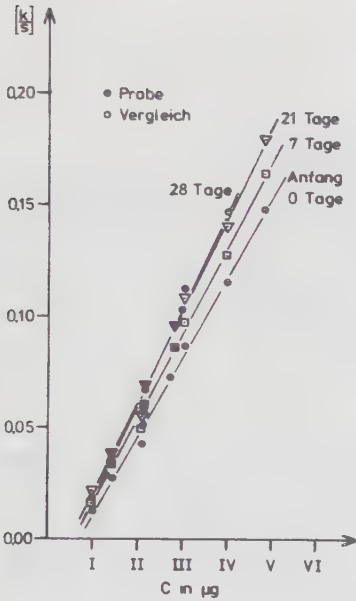


Abb. 10:
Änderung des Lactucins
auf der Kieselgel-Platte,
die im Dunkeln aufbe-
wahrt wurde.

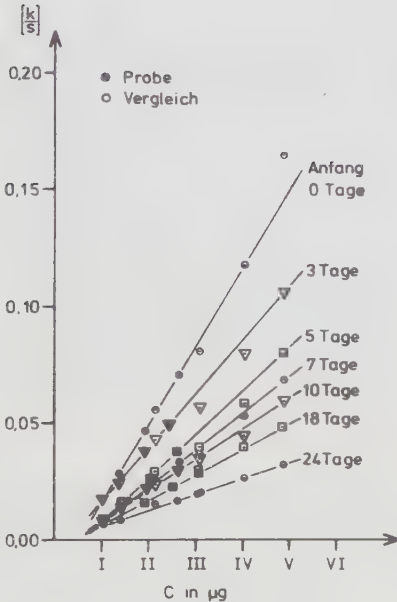


Abb. 11:
Änderung des Lactucins
auf der Kieselgel-Platte,
die der Einwirkung des
Tageslichts ausgesetzt
war.

Tage	Daten	Bahn							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
		1,032	Probe 12	124	Probe 23	3,082	4,034	Probe 34	4,86
	MSP Einwaage	-	40,20	-	61,00	-	-	80,22	-
0	R(P)	83,1	78,9	71,7	73,7	67,1	61,9	68,8	56,8
	R(U)	98,4	98,4	97,8	97,6	97,6	98,1	98,0	98,5
	k/s	,0171	,0281	,0557	,0466	,0804	,1171	,0705	,1642
	$\mu\text{g}/\text{Fleck gef.}$	-	1,38	-	1,93	-	-	2,64	-
	% Lc im MSP	-	3,44	-	3,16	-	-	3,29	-
	% Lc im MSP	3,30							
3	R(P)	81,7	79,1	74,1	75,4	71,0	67,0	72,7	63,2
	R(U)	92,4	92,9	92,4	92,9	93,0	94,2	94,4	94,4
	k/s	,0174	,0249	,0421	,0374	,0566	,0795	,0495	,1054
	$\mu\text{g}/\text{Fleck gef.}$	-	1,35	-	1,91	-	-	2,43	-
	% Lc im MSP	-	3,36	-	3,13	-	-	3,03	-
	% Lc im MSP	3,17							
5	R(P)	86,0	82,2	77,4	77,8	74,2	70,2	74,6	66,5
	R(U)	92,4	91,7	90,8	90,4	90,4	90,4	90,1	90,6
	k/s	,0083	,0155	,0283	,0266	,0398	,0582	,0378	,0795
	$\mu\text{g}/\text{Fleck gef.}$	-	1,40	-	2,00	-	-	2,60	-
	% Lc im MSP	-	3,48	-	3,28	-	-	3,24	-
	% Lc im MSP	3,33							
7	R(P)	84,4	81,2	77,6	77,8	74,4	70,9	75,4	68,2
	R(U)	89,8	90,2	89,4	88,6	88,6	89,4	89,0	89,7
	k/s	,0086	,0165	,0260	,0244	,0367	,0534	,0333	,0682
	$\mu\text{g}/\text{Fleck gef.}$	-	1,56	-	2,05	-	-	2,65	-
	% Lc im MSP	-	3,88	-	3,36	-	-	3,30	-
	% Lc im MSP	3,51							

Tab. 6: Änderung des Lactucins auf der Kieselgel-Platte, die der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt war. Abkürzungen siehe Tab. 5.

Tage	Daten	Bahn							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
		1,032	Probe12,124	Probe23,082	4,034	Probe34,86			
	MSP Einwaage ($\mu\text{g}/\text{Fleck}$)	-	40,20	-	61,00	-	-	80,22	-
10	R(P)	83,7	81,7	78,4	78,4	75,8	72,9	76,7	70,0
	R(U)	89,0	89,6	89,0	89,2	89,5	89,7	89,4	90,6
	k/s	,0091	,0145	,0230	,0233	,0324	,0445	,0291	,0594
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$ gef.	-	1,46	-	2,16	-	-	2,61	-
	% Lc im MSP	-	3,63	-	3,54	-	-	3,26	-
	% Lc im MSP	3,48							
18	R(P)	81,6	78,2	76,2	76,2	74,7	72,4	75,2	70,8
	R(U)	84,6	84,4	84,4	84,4	85,0	84,9	85,6	85,0
	k/s	,0067	,0160	,0228	,0228	,0296	,0392	,0288	,0470
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$ gef.	-	1,90	-	2,53	-	-	3,08	-
	% Lc im MSP	-	4,73	-	4,15	-	-	3,84	-
	% Lc im MSP	4,24							
24	R(P)	80,0	79,0	77,8	77,1	76,7	75,0	76,9	73,0
	R(U)	83,7	82,1	83,6	83,0	83,9	84,0	83,9	85,0
	k/s	,0091	,0084	,0156	,0166	,0200	,0265	,0193	,0325
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$ gef.	-	1,40	-	2,60	-	-	3,05	-
	% Lc im MSP	-	3,48	-	4,27	-	-	3,80	-
	% Lc im MSP	3,85							

Tab. 6a: Änderung des Lactucins auf der Kieselgel-Platte, die der Einwirkung des Tageslichts ausgesetzt war. Fortsetzung der Tab. 6.

2.1.7. Experimentelle Voraussetzung für reproduzierbare Remissionsmessung

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der durch Remissions-Spektrophotometrie erhaltenen Werte wurden zunächst Kieselgel-Fertigplatten (Merck 5715) auf ihre optische Durchlässigkeit und ihr Remissionsverhalten hin untersucht, um die Gleichmäßigkeit der Kieselgelschicht zu überprüfen. Dazu wurden die Kieselgel-Fertigplatten mit Hilfe von Markierungsleitlinien in Abständen von 2 cm derart in den Strahlengang des Zeiss-Spektralphotometers PMQ II gebracht, daß die Durchlässigkeit jeder der 9 auf einer Platte fixierten Bahnen in Abständen von 2 cm ermittelt werden konnte. Die optische Durchlässigkeit wurde bei 500 nm gemessen. Anschließend wurden die Remissionsortskurven der selben Bahnen bei 262 nm, dem Extinktionsmaximum des Lactucins auf Kieselgel, aufgenommen.

Zur Untersuchung eines möglichen Auswascheffektes durch Methanol wurde die Durchlässigkeit und Remission der Platten zum Vergleich nach dreimaligem Behandeln mit Methanol gemessen.

In Tabelle 7 sind sämtliche Durchlässigkeitswerte der Platte 5 wiedergegeben; in Tabelle 8 sind die jeweils kleinsten und größten Durchlässigkeitswerte aller vermessenen Platten zusammengestellt. In Abb. 12 sind die Kubelka-Munk-Werte der aufgenommenen Remissionsortskurven der einzelnen Bahnen der Platte 5 dargestellt.

Wie aus Tabelle 8 zu erkennen ist, betragen die Differenzen der niedrigsten und höchsten Durchlässigkeitswerte jeder Platte bis zu 19 %. Die Durchlässigkeit der acht vermessenen

Laufstrecke [cm]	12	82,0	84,2	84,3	87,2	87,5	85,0	86,5	87,0	83,5
		85,0	85,5	86,0	88,0	89,0	87,0	89,0	90,0	90,0
	10	86,0	87,5	89,2	90,5	90,5	89,0	91,5	92,0	88,0
		89,0	90,0	90,0	92,0	92,0	92,0	94,0	95,0	95,0
	8	87,0	88,2	89,2	91,5	91,5	90,5	93,5	94,0	91,5
		90,5	91,0	91,0	94,0	93,5	94,0	97,0	97,0	97,0
	6	85,0	85,5	86,5	88,5	88,5	89,5	91,0	92,0	93,5
		87,5	88,0	88,0	90,0	90,0	92,0	95,0	95,0	97,0
	4	80,5	80,2	81,5	83,5	83,0	85,0	88,0	89,0	91,5
		82,0	82,5	83,0	85,0	85,0	86,0	90,0	91,0	93,0
	2	77,0	77,0	77,6	79,6	79,0	79,5	83,0	84,2	87,0
		80,0	80,5	81,0	83,0	83,0	84,0	87,0	88,0	88,0
	Bahn	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tab. 7: Optische Durchlässigkeit [%] der Kieselgel-Fertigplatte Nr. 5 (Merck 5715) bei 500 nm.
Obere Zahlen vor, untere Zahlen nach der Methanolbehandlung.

Platte	Durchlässigkeit [%]	
	minimale	maximale
1 (u)	80	95
2 (u)	67,5	91
3 (u)	80	97
4 (u)	80	99
5 (u)	77	94,0
5 (b)	80	99
6 (u)	75,5	94
6 (b)	81	99
7 (u)	75,2	94
7 (b)	74,3	94
8 (u)	78	90
8 (b)	82	98

Tab. 8: Minimale und maximale Durchlässigkeit [%]
bei 500 nm von unbehandelten (u) und mit
Methanol behandelten (b) Kieselgel-Fertig-
platten (Merck 5715).

Platten liegen im Bereich von 67,5 bis 99 %. Durch Waschen mit Methanol werden die Durchlässigkeiten um durchschnittlich 4 % erhöht, und zwar dadurch, daß sowohl absorbierende Verbindungen aus der Trägerschicht herausgelöst werden als auch Veränderungen der Trägerschicht auftreten können.

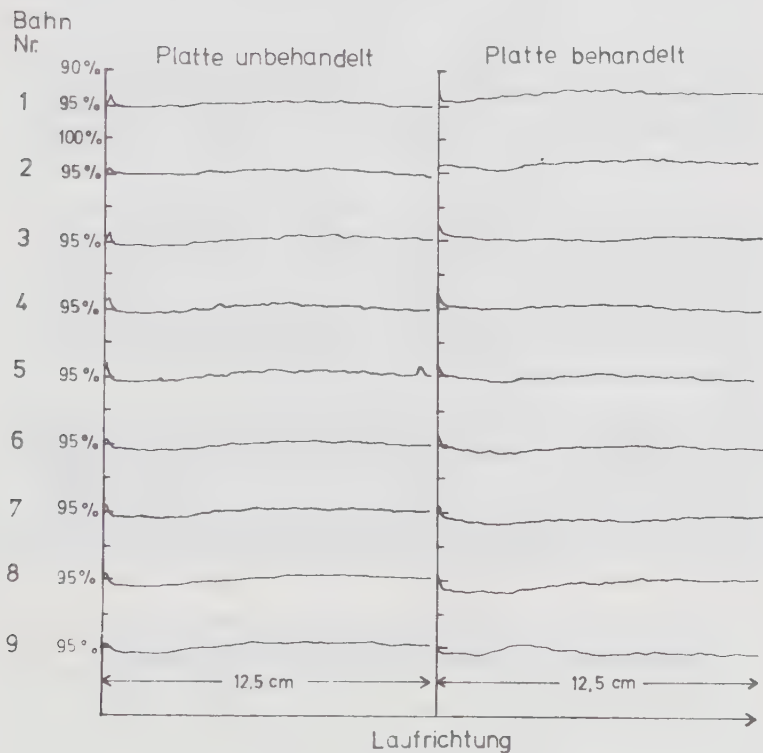


Abb. 12: Remissionsortskurven einer Kieselgel-Platte (Merck 5715) vor und nach dem Behandeln mit Methanol.

	1	2	3	4	Bahn 5	6	7	8	9
Pl 1									
R(P)	70,6	68,6	71,3	65,9	65,0	68,1	66,4	68,2	69,7
R(U)	96,9	97,9	97,7	96,9	96,6	97,6	97,4	98,2	98,4
k/s	,0607	,0739	,0575	,0877	,0936	,0744	,0847	,0739	,0658
H	4,70	5,20	4,92	5,80	5,81	5,75	5,65	5,39	5,12
B	2,67	2,60	2,58	2,59	2,50	2,52	2,56	2,58	2,60
F ^{1/2}	12,55	13,52	12,69	15,02	14,53	14,49	14,46	13,91	13,31
F ²	157,5	182,8	161,1	225,7	211,0	210,0	209,2	193,4	177,2
Pl 2									
R(P)	64,3	64,9	64,6	64,6	66,5	67,8	69,8	71,2	69,5
R(U)	96,1	96,1	97,4	97,6	96,5	96,6	97,5	97,8	97,6
k/s	,0983	,0941	,0967	,0967	,0838	,0759	,0650	,0580	,0666
H	5,78	5,75	5,92	5,88	5,55	5,31	5,00	4,95	5,25
B	2,62	2,61	2,55	2,48	2,48	2,50	2,51	2,55	2,60
F ^{1/2}	15,14	15,01	15,10	14,58	13,76	13,28	12,55	12,62	13,65
F ²	229,3	225,2	227,9	212,6	189,5	176,2	157,5	159,3	186,3
Pl 3									
R(P)	70,4	71,5	70,3	68,0	67,4	67,4	67,3	68,6	70,3
R(U)	98,0	99,0	99,2	98,5	98,4	98,4	98,4	99,0	98,4
k/s	,0620	,0553	,0643	,0752	,0787	,0787	,0793	,0718	,0626
H	5,10	5,21	5,32	5,61	5,63	5,55	5,61	5,54	5,21
B	2,75	2,69	2,68	2,60	2,60	2,64	2,60	2,68	2,79
F ^{1/2}	14,03	14,01	14,26	14,59	14,64	14,65	14,59	14,85	14,54
F ²	196,7	196,4	203,3	212,8	214,3	214,3	212,8	220,4	211,3
Pl 4									
R(P)	72,7	70,3	72,9	71,3	66,8	66,7	67,7	68,1	72,0
R(U)	98,4	100,0	100,3	101,1	99,0	98,2	98,5	98,8	100,0
k/s	,0512	,0627	,0504	,0578	,0824	,0829	,0770	,0746	,0544
H	4,92	5,49	5,31	5,60	5,90	5,92	5,90	5,82	5,40
B	2,67	2,60	2,50	2,55	2,58	2,57	2,59	2,61	2,61
F ^{1/2}	13,14	14,27	13,28	14,28	15,22	15,21	15,28	15,19	14,09
F ²	172,6	203,8	176,2	203,9	231,7	231,5	233,5	230,7	198,6

Tab. 9: Remissionsspektrophotometrische Meßwerte von 3 μ g
Lactucin auf unbehandelten Kieselgel-Platten
(Merck 5715).

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pl 5									
R(P)	66,5	65,7	68,7	63,6	63,1	62,9	62,9	66,1	65,1
R(U)	95,4	96,4	96,9	96,8	96,4	96,1	96,6	96,3	95,9
k/s	,0833	,0888	,0708	,1037	,1072	,1086	,1088	,0862	,0926
H	5,45	5,80	5,31	6,28	6,32	6,32	6,25	5,71	5,91
B	2,62	2,58	2,51	2,58	2,59	2,57	2,59	2,62	2,66
F ^{1/2}	14,28	14,96	13,33	16,20	16,37	16,24	16,19	14,96	15,72
F ²	203,9	223,9	177,6	262,5	267,9	263,8	262,0	223,8	247,1
Pl 6									
R(P)	67,2	67,0	67,8	66,5	64,6	65,1	65,3	64,8	65,8
R(U)	95,7	96,4	96,6	97,2	96,6	96,6	97,2	96,5	96,3
k/s	,0790	,0806	,0762	,0840	,0964	,0929	,0918	,0950	,0882
H	5,46	5,49	5,50	5,72	6,09	6,00	5,92	5,92	5,71
B	2,90	2,82	2,68	2,68	2,68	2,67	2,74	2,74	2,89
F ^{1/2}	15,83	15,48	14,74	15,33	16,32	16,02	16,22	16,22	16,50
F ²	250,7	239,7	217,3	235,0	266,4	256,6	263,1	263,1	272,3
Pl 7									
R(P)	67,5	65,5	66,6	68,4	68,6	63,6	61,6	63,0	63,0
R(U)	94,8	95,6	96,4	96,0	96,3	95,8	95,6	95,2	95,0
k/s	,0768	,0899	,0831	,0722	,0700	,1033	,1187	,1075	,1074
H	5,12	5,56	5,49	5,34	5,22	6,11	6,39	6,09	5,98
B	2,79	2,71	2,72	2,67	2,68	2,65	2,68	2,79	2,80
F ^{1/2}	14,28	15,07	14,93	14,26	13,99	16,19	17,13	16,99	16,74
F ²	204,0	227,0	223,0	203,3	195,7	262,2	293,4	288,7	280,4
Pl 8									
R(P)	68,3	64,8	68,6	63,6	63,5	61,8	63,2	64,6	65,6
R(U)	95,4	96,2	97,6	96,3	96,6	95,8	96,5	96,8	96,4
k/s	,0725	,0948	,0716	,1035	,1043	,1172	,1065	,0965	,0895
H	5,53	5,92	5,45	6,30	6,40	6,58	6,40	6,01	5,89
B	2,67	2,67	2,59	2,59	2,60	2,59	2,56	2,65	2,62
F ^{1/2}	14,77	15,81	14,12	16,32	16,64	17,04	16,38	15,93	15,43
F ²	218,0	249,8	199,2	266,2	276,9	290,4	268,4	253,6	238,2

Tab. 10: Remissionsspektrophotometrische Meßwerte von 3 µg Lactucin auf mit Methanol behandelten Kieselgel-Platten (Merck 5715).

Die Abb. 12 der Remissionsortskurven zeigen, daß die Remissionswerte der Bahnen eine kleinere Variationsbreite als 1 % haben. Durch Waschen mit Methanol werden die Remissionswerte kaum merklich verändert.

Auf die in dieser Weise auf ihre Durchlässigkeit und Remission hin untersuchten Platten wurden nun auf jede Bahn 10 µl einer 0,03 %igen Lösung von Lactucin in Aceton aufgetragen, die Platten chromatographiert und remissionsspektrophotometrisch vermessen. In Tabelle 9 und 10 sind die jeweiligen Remissionswerte der Probe und des Untergrundes, $R(P)$ und $R(U)$, die daraus aus der Kubelka-Munk-Funktion errechneten k/s -Werte, die aus den Remissionsortskurven entnommenen Höhen und Halbwertsbreiten, H und $B_{1/2}$, sowie die daraus errechneten Flächen, F , und Flächenquadrate, F^2 , wiedergegeben. Dabei enthält die Tabelle 9 die Werte der unbehandelten Platten 1 bis 4, und die Tabelle 10 die Werte der mit Methanol behandelten Platten 5 bis 8.

Zusammenfassend sind in Tabelle 11 die durchschnittlichen Kubelka-Munk-Werte, $\overline{k/s}$, die durchschnittlichen Flächen, $\overline{F}$, und Flächenquadrate, $\overline{F^2}$, und die nach der Bezeichnung

$$VK = \pm \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})}{n - 1}} \times \bar{x}^{-1} \times 100 \text{ [Rel-\%]}$$

errechneten Variationskoeffizienten der k/s -Werte, $VK_{k/s}$, der Flächen, VK_F , und der Flächenquadrate, VK_{F^2} , jeder Platte wiedergegeben. Die Kubelka-Munk-Werte, k/s , die Flächen, F , und die Flächenquadrate, F^2 , wurden nach Gottschalk (39) mit Hilfe der Beziehungen

$$\text{und} \quad |r_i| = \left| \frac{x_i - \bar{x}}{s} \right| \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

$$r(99) \leq r_i < (99,9)$$

auf statistisch gesicherte Ausreißer geprüft. Hierbei konnten Ausreißer nicht festgestellt werden.

Wie die Tabelle 11 zeigt, liegt bei den unbehandelten Platten 1 bis 4 der mittlere Kubelka-Munk-Wert, $\overline{k/s}_{(1-4)_u}$, bei 0,0730, bei den mit Methanol behandelten Platten 5 bis 8 bei 0,0922.

Der entsprechende Mittelwert der errechneten Flächen der unbehandelten Platten 1 bis 4, $\overline{F}_{(1-4)_u}$, beträgt 14,18 cm², der mit Methanol behandelten Platten, $\overline{F}_{(5-8)_b}$, 15,63 cm².

Die analogen Werte für die Flächenquadrate, $\overline{F^2}_{(1-4)_u}$ und $\overline{F^2}_{(5-8)_b}$, betragen 201,6 und 246,6 cm⁴.

Durch die Behandlung der Kieselgel-Platten mit Methanol erhöht sich die Empfindlichkeit nach der Kubelka-Munk-Methode um 26,3 %, nach der Flächenmethode um 10,2 % und nach der Flächenquadratmethode um 22,6 %.

Wie die Tabelle 11 weiterhin zeigt, betragen die durchschnittlichen Variationskoeffizienten, $\overline{VK}$, bei den unbehandelten und behandelten Platten nach der Kubelka-Munk-Auswertung 17,2 Rel-% bzw. 14,5 Rel-%, nach der Flächen-Methode 5,4 bzw. 6,1 Rel-% und nach der Flächenquadrat-Methode 10,7 bzw. 12,0 Rel-%.

Durch Behandlung der Platten mit Methanol wird danach die Reproduzierbarkeit nur wenig beeinflusst.

Platte	$\overline{k/s}$	$VK_{k/s} [\%]$	$\overline{F}$	$VK_F [\%]$	$\overline{F^2}$	$VK_{F^2} [\%]$
1 (u)	,0747	16,4	13,83	6,3	192,0	12,4
2 (u)	,0817	19,3	13,97	7,4	196,0	14,7
3 (u)	,0698	12,8	14,46	2,0	209,2	4,0
4 (u)	,0659	20,2	14,44	5,9	209,2	11,5
$\overline{(1-4)}_u$	,0730	17,2	14,18	5,4	201,6	10,7
5 (b)	,0944	14,2	15,36	6,9	237,0	13,3
6 (b)	,0871	8,5	15,85	3,6	251,6	7,1
7 (b)	,0921	19,2	15,51	8,1	246,7	15,9
8 (b)	,0952	16,1	15,83	5,9	251,2	11,5
$\overline{(5-8)}_b$	,0922	14,5	15,63	6,1	246,6	12,0
$\overline{(5-8)}_b - \overline{(1-4)}_u$	+ ,0192	-	+1,45	-	+45,6	-
$\frac{\overline{(5-8)}_b - \overline{(1-4)}_u}{\overline{(1-4)}_u}$	26,3%	-	10,2%	-	22,6%	-

Tab. 11: Vergleich der Meßwerte und Fehlergrößen von unbehandelten und mit Methanol behandelten Platten.

Zur Überprüfung von Randeffekten auf die Meßergebnisse wurden die Kubelka-Munk-Werte, k/s , die aus den Remissionsortskurven erhaltenen Höhen, H , und die Halbwertsbreiten, $B_{1/2}$, und die daraus berechneten Flächen, F , der Randbahnen 1,2,8 und 9 gemittelt und mit den entsprechend gemittelten Werten der mittleren Bahnen 3,4, 5,6 und 7 verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Wie die Tabelle 12 zeigt, sind die durchschnittlichen Kubelka-Munk-Werte der Randbahnen der unbehandelten Platten um 12,2 % im Mittel kleiner als die Werte der mittleren Bahnen. Bei den mit Methanol behandelten Platten sind die entsprechenden Werte der Randbahnen nur noch um 5,3 % kleiner.

Weiterhin ist aus Tabelle 12 ersichtlich, daß die aus den Remissionsortskurven ermittelten Höhen als Maß für die Farbintensität der Flecken bei den Randbahnen der unbehandelten Platten durchschnittlich um 4,4 % kleiner sind als die Höhen der mittleren Bahnen. Bei den mit Methanol behandelten Platten sind die entsprechend ermittelten Höhen der Randbahnen um 4,8 % niedriger. Die aus den Remissionsortskurven ermittelten Halbwertsbreiten als Maß für die Fleckgröße sind bei den Randbahnen der unbehandelten Platten im Mittel um 3,2 % größer als die durchschnittlichen Halbwertsbreiten der mittleren Bahnen. Bei den mit Methanol behandelten Platten sind die ermittelten Halbwertsbreiten der Randbahnen gegenüber den mittleren Bahnen um 3,3 % größer.

Die aus den Höhen und Halbwertsbreiten ermittelten Flächen der Flecken sind auf den Randbahnen der unbehandelten Platten im Mittel um 2,3 % kleiner als die entsprechenden Flächen der mittleren Bahnen. Durch Behandeln der Platten mit Methanol wird

Platte Daten	unbehandelt				behandelt			
	1(u)	2(u)	3(u)	4(u)	5(b)	6(u)	7(u)	8(u)
k/s								
$\bar{R}_{1,2,8,9}$	,0686	,0793	,0629	,0607	,0877	,0857	,0954	,0883
$\bar{M}_{3-7}$	,0796	,0836	,0752	,0701	,0998	,0883	,0895	,1006
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-0,110	-0,043	,0123	-0,0094	,0121	-0,0026	+0,0059	-0,0123
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-13,8	-5,2	-16,4	-13,4	-12,1	-2,3	+5,3	-12,2
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-12,2				-5,3			
H								
$\bar{R}_{1,2,8,9}$	5,10	5,43	5,27	5,41	5,72	5,65	5,69	5,67
$\bar{M}_{3-7}$	5,39	5,53	5,54	5,73	6,10	5,85	5,71	6,23
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-0,29	-0,10	-0,27	-0,32	-0,38	-0,20	-0,02	-0,56
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-5,4	-1,8	-4,9	-5,6	-6,2	-3,4	-0,4	-9,0
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-4,4				-4,8			
$B_{1/2}$								
$\bar{R}_{1,2,8,9}$	2,61	2,60	2,73	2,62	2,62	2,84	2,77	2,65
$\bar{M}_{3-7}$	2,55	2,50	2,62	2,56	2,57	2,69	2,68	2,59
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	+0,06	+0,10	+0,11	+0,06	+0,05	+0,15	+0,09	+0,06
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	+2,4	+4,0	+4,2	+2,3	+1,9	+5,6	+3,4	+2,3
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	+3,2				+3,3			
F								
$\bar{R}_{1,2,8,9}$	13,32	14,11	14,36	14,17	14,95	16,01	15,77	15,48
$\bar{M}_{3-7}$	14,24	13,85	14,55	14,65	15,67	15,73	15,30	16,10
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-0,92	+0,26	-0,19	-0,48	-0,72	+0,28	+0,47	-0,62
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-6,5	+1,9	-1,3	-3,1	-4,6	+1,8	+3,1	-3,9
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-2,3				-0,9			
F								
$\bar{R}_{1,9}$	12,93	14,40	14,29	13,62	15,00	16,17	15,51	15,10
$\bar{M}_{2-8}$	13,94	13,84	14,51	14,67	15,46	15,76	15,51	16,03
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-1,01	+0,56	-0,22	-1,05	-0,46	+0,41	0	-0,93
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-7,2	+4,0	-1,5	-7,2	-3,0	+2,6	0	-5,8
$\frac{\bar{R}-\bar{M}}{\bar{M}} \times 100 [\%]$	-3,0				-1,6			

Tabelle 12

diese Differenz auf 0,9 % erniedrigt. Bei einem Vergleich der beiden äußeren Bahnen 1 und 9 mit den mittleren Bahnen 2 bis 8 ergeben sich für die Flächen der unbehandelten Platten Differenzen von 3,0 % und von 1,6 % für die behandelten Platten.

Zusammenfassend kann folgende festgestellt werden:

1. Die Variationsbreiten der optischen Durchlässigkeiten der untersuchten Platten liegt unterhalb von 19 %. Durch Methanolbehandlung wird die Durchlässigkeit der Platten durchschnittlich um 4 % erhöht. Die Kieselgelschichten zeigen also hiernach eine ausreichende Durchlässigkeit.
2. Die Remissionsortskurven der fixierten Bahnen variieren um höchstens 1 %. Nach Methanol-Behandlung der Platten werden die Remissionswerte nur geringfügig verändert.
3. Durch Methanol-Behandlung der Platten werden die aus den Remissions-Messungen erhaltenen Kubelka-Munk-Werte, Flächen und Flächenquadrate durchschnittlich um 26,3 %, 10,2 % bzw. 22,6 % erhöht. Durch Vorbehandlung der Kieselgelschicht wird also die Empfindlichkeit von Lactucinbestimmung wesentlich vergrößert.
4. Ein Vergleich der aus den Kubelka-Munk-Werten, Flächen und Flächenquadraten berechneten Variationskoeffizienten zeigt die größte Reproduzierbarkeit bei der Flächenauswertung (5,4 %); der Variationskoeffizient bei der Kubelka-Munk-Auswertung beträgt 17,2 Rel-%, der bei der Flächenquadrat-auswertung 10,7 Rel-%. Durch Methanol-Behandlung der Kieselgelschicht wird die Reproduzierbarkeit nur wenig beeinflusst.
5. Auf den Randbahnen ergeben die Flecken sowohl bei unbehandelten als auch bei methanol-behandelten Platten kleinere

Kubelka-Munk-Werte und Höhen, aber größere Halbwertsbreiten, der durch die Remissionsortskurven umschriebenen Flächen. Die Randflecken haben also eine geringere Farbintensität und einen größeren Durchmesser als die Mittelbahn-Flecken. Die Trennungen müßten auf den Randbahnen weniger scharf sein.

6. Die aus den Höhen und Halbwertsbreiten errechneten Flächen der Flecken auf den Randbahnen sind bei den unbehandelten Platten um 3,0 %, bei den mit Methanol behandelten Platten um 1,6 % kleiner als die Flächen der Flecken auf den Mittelbahnen.

2.1.8. Quantitative Bestimmung von Lactucin und Lactucopikrin

Um Einflüsse von Randeffekten auf die Remissionsmessungen zu verhindern und um auf allen Bahnen reproduzierbare Remissionswerte zu erhalten, wurden auf den Platten durch Abkratzen der Kieselgelschicht neun gleiche Bahnen geschaffen und auf beiden Längs-seiten ein Leerstreifen gelassen. Auf die Bahnen 2,5 und 8 wurden gleiche Mengen Lactucin aufgetragen und auf die Bahnen 1,3,4,6,7 und 9 Standardlösungen niederer und höherer Konzentrationen alternierend zum Vergleich aufgetragen. Die nach diesem Auftragungsschema durchgeführte Bestimmung wird im folgenden als 2-Punktverfahren bezeichnet. Nach dem Chromatographieren wurden die Remissionswerte bestimmt.

In Tabelle 13a und 13b sind die Remissionswerte der Substanzflecken, $R(P)$, des Kieselgel-Untergrundes, $R(U)$, die errechneten Kubelka-Munk-Werte, k/s , die aus den Remissionsortskurven ermittelten Höhen, H , und Halbwertsbreiten, $B_{1/2}$, die errechneten Flächen, F , und Flächenquadrate, F^2 , der drei Meßbahnen 2,5 und 8 und der Standardbahnen 1,3,4,6,7 und 9 wiedergegeben.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,96	Probe	3,97	1,96	Probe	3,97	1,96	Probe	3,97
Pl 1									
R(P)	56,2	47,4	42,2	60,2	46,0	42,1	59,0	48,6	40,6
R(U)	95,2	94,9	93,8	94,7	94,5	95,9	96,2	95,8	95,4
k/s	,1695	,2905	,3938	,1301	,3154	,3972	,1417	,2709	,4334
H	7,36	9,18	10,02	6,76	9,30	10,22	7,00	9,00	10,40
B _{1/2}	2,47	2,65	2,84	2,59	2,60	2,85	2,70	2,79	2,79
F ^{1/2}	18,18	24,33	28,46	17,51	24,18	29,13	18,90	25,11	29,02
F ²	330,5	591,8	809,8	306,5	584,7	848,4	357,2	630,5	841,9
Pl 2									
R(P)	57,2	49,0	40,6	57,0	47,0	38,5	54,5	46,9	38,0
R(U)	94,6	94,2	94,0	93,7	93,0	93,5	93,5	93,0	93,4
k/s	,1586	,2636	,4326	,1601	,2962	,4889	,1876	,2980	,5035
H	7,02	8,60	10,22	6,88	8,80	10,40	7,30	8,88	10,54
B _{1/2}	2,65	2,92	2,84	2,65	2,89	2,84	2,52	2,85	2,80
F ^{1/2}	18,60	25,11	29,03	18,23	25,43	29,54	18,40	25,31	29,51
F ²	346,1	630,6	842,4	332,4	646,8	872,4	338,4	640,5	871,0
Pl 3									
R(P)	54,9	45,4	38,0	54,5	48,4	39,8	56,6	47,4	38,4
R(U)	93,0	94,6	93,8	95,0	94,2	93,7	94,2	95,2	94,4
k/s	,1826	,3268	,5038	,1886	,2733	,4532	,1646	,2907	,4924
H	7,20	9,58	10,80	7,64	8,70	10,42	7,18	9,12	10,80
B _{1/2}	2,58	2,67	2,70	2,50	2,80	2,75	2,62	2,65	2,70
F ^{1/2}	18,58	25,58	29,16	19,10	24,36	28,66	18,81	24,17	29,16
F ²	345,1	654,3	850,3	364,8	593,4	821,1	253,9	584,1	850,3
Pl 4									
R(P)	54,0	46,4	40,1	55,0	46,8	37,8	51,9	44,4	38,1
R(U)	94,2	93,6	94,2	94,9	92,5	93,8	95,0	93,4	92,8
k/s	,1941	,3074	,4456	,1827	,2994	,5098	,2216	,3458	,5000
H	7,80	9,14	10,50	7,50	8,86	10,72	8,22	9,50	10,54
B _{1/2}	2,62	2,80	3,00	2,63	2,84	2,79	2,40	2,68	2,90
F ^{1/2}	20,44	25,59	31,50	19,73	25,16	29,91	19,73	25,46	30,57
F ²	417,6	655,0	992,3	389,1	633,2	894,5	389,2	648,2	934,3
Pl 5									
R(P)	57,1	50,0	38,9	53,9	46,4	40,4	53,6	48,6	39,2
R(U)	96,2	94,2	94,6	93,7	94,4	93,0	95,9	95,5	95,2
k/s	,1604	,2482	,4783	,1950	,3081	,4370	,1999	,2707	,4703
H	7,54	8,70	10,80	7,72	9,28	10,28	7,94	9,00	10,78
B _{1/2}	2,65	2,75	2,88	2,48	2,70	2,90	2,50	2,71	2,85
F ^{1/2}	19,98	23,93	31,10	19,15	25,06	29,81	19,85	24,39	30,72
F ²	399,2	572,4	967,5	366,6	627,8	888,8	394,0	594,9	943,9

Tab. 13a: Meßwerte der quantitativen Bestimmung des Lactucins auf der DC-Platte nach dem 2-Punktverfahren.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,96	Probe	3,97	1,96	Probe	3,97	1,96	Probe	3,97
Pl 6									
R(P)	69,4	62,9	52,0	65,0	56,5	51,4	66,4	59,2	58,0
R(U)	94,6	95,4	92,5	94,0	93,2	93,4	93,6	94,4	94,4
k/s	,0660	,1083	,2185	,0923	,1650	,2275	,0828	,1389	,1504
H	4,86	6,20	8,04	5,64	7,30	8,30	5,40	6,96	7,38
B _{1/2}	2,85	3,10	2,73	2,53	2,80	2,98	2,80	3,02	2,80
F ₂	13,85	19,22	21,95	14,27	20,44	24,73	15,12	21,02	20,66
F ²	191,9	369,4	481,8	203,6	417,8	611,8	228,6	441,8	427,0
Pl 7									
R(P)	69,8	59,9	52,0	67,5	59,2	52,5	67,7	62,6	57,6
R(U)	95,5	95,2	95,4	95,4	94,5	96,0	95,7	96,4	96,9
k/s	,0642	,1330	,2204	,0771	,1390	,2141	,0761	,1110	,1556
H	4,90	6,80	8,30	5,30	6,80	8,24	5,30	6,42	7,54
B _{1/2}	2,70	2,70	2,83	2,65	2,66	2,84	2,67	2,75	3,07
F ₂	13,23	18,36	23,49	14,05	18,09	23,40	14,15	17,66	23,15
F ²	175,0	337,1	551,7	197,3	327,2	547,6	200,3	311,7	535,8
Pl 8									
R(P)	65,5	59,9	51,9	64,5	57,1	54,1	67,0	57,9	51,4
R(U)	94,4	94,9	93,5	92,0	91,0	93,5	94,2	95,2	95,2
k/s	,0892	,1328	,2206	,0934	,1567	,1924	,0795	,1519	,2286
H	5,60	6,66	8,14	5,30	6,86	7,78	5,16	7,20	8,52
B _{1/2}	2,70	3,35	3,11	2,92	3,23	3,70	3,10	3,12	3,20
F ₂	15,12	22,31	25,32	15,48	22,16	28,79	16,00	22,46	27,26
F ²	228,6	497,8	640,9	239,5	491,0	828,6	255,9	504,6	743,3
Pl 9									
R(P)	70,1	62,4	56,2	72,2	61,8	55,8	71,9	67,2	57,6
R(U)	96,5	96,8	96,4	95,4	94,0	95,5	96,6	95,6	97,1
k/s	,0632	,1128	,1700	,0524	,1162	,1740	,0543	,0790	,1557
H	5,14	6,72	7,80	4,60	6,30	7,80	4,86	5,72	7,70
B _{1/2}	2,60	2,72	3,12	3,12	2,85	3,00	2,93	3,20	3,00
F ₂	13,36	18,28	24,34	14,35	17,96	23,40	14,24	18,30	23,10
F ²	178,6	334,1	592,2	206,0	322,4	547,6	202,8	335,0	533,6
Pl10									
R(P)	68,5	60,3	52,9	66,4	61,9	55,9	72,2	69,1	63,9
R(U)	96,5	95,4	95,4	93,4	94,0	96,4	96,4	96,6	97,7
k/s	,0718	,1296	,2086	,0827	,1154	,1733	,0528	,0685	,1017
H	5,42	6,78	8,26	5,40	6,28	7,78	4,72	5,38	6,50
B _{1/2}	2,80	2,97	2,95	2,77	3,15	3,05	2,85	3,33	3,50
F ₂	15,18	20,14	24,37	14,96	19,78	23,73	13,45	17,92	22,75
F ²	230,3	405,5	593,8	223,7	391,3	563,1	181,0	321,0	517,6

Tab. 13b: Meßwerte der quantitativen Bestimmung des Lactucins auf der DC-Platte nach dem 2-Punktverfahren.

Bahn \ Platte	Durchschnittswerte							
	k/s		H		B _{1/2}		F	
	10	8	10	8	10	8	10	8
1	,1220	,0730	6,28	5,26	2,66	2,71	16,65	14,25
4+7	,1257	,0883	6,38	5,63	2,69	2,59	17,00	15,21
$\frac{1-(4+7)}{(4+7)}$	-,0037	-,0153	-0,10	-0,37	-0,03	+0,12	-0,35	-0,96
$\frac{1-(4+7)}{(4+7)} \times 100 [\%]$	-2,9	-17,3	-1,6	-6,6	-1,1	+4,6	-2,1	-6,3
9	,3190	,0784	9,26	5,56	2,98	2,70	27,24	15,00
3+6	,3280	,0815	9,36	5,67	2,94	2,60	27,11	14,72
$\frac{9-(3+6)}{(3+6)}$	-,0070	-,0031	-0,10	-0,11	+0,04	+0,10	+0,13	+0,28
$\frac{9-(3+6)}{(3+6)} \times 100 [\%]$	-2,1	-3,8	-1,1	-1,9	+1,4	+3,8	+0,5	+1,9
$\frac{1-(4+7)+9-(3+6)}{(4+7)+(3+6)} \times 100 [\%]$	-2,5	-10,6	-1,4	-4,3	+0,2	+4,2	-0,8	-2,2
2								

Tab. 14: Vergleich der Randeffekte auf getrennte und ungetrennte Bahnen, Meßwerte siehe Tab. 13a, 13b und Tab. 9 und 10.

In der Tabelle 14 sind die aus zehn Platten ermittelten Durchschnittswerte der Kubelka-Munk-Werte, k/s, der Höhen, H, Halbwertsbreiten, B_{1/2}, und Flächen, F, der beiden äußeren Bahnen 1 und 9 und der aus den mittleren Bahnen 4 und 7 bzw. 3 und 6 errechneten Durchschnittswerte und ihre Abweichungen voneinander zusammengestellt und verglichen mit den auf nicht unterteilten Bahnen erhaltenen Durchschnittswerten von acht Platten (vgl. Tabelle 9 und 10).

Bei diesem Vergleich ist folgendes zu erkennen: Durch Unterteilung der Kieselgelschicht in einzelne Bahnen werden die Einflüsse von Randeffekten reduziert. So sind die durchschnittlichen Kubelka-Munk-Werte, k/s , auf den Randbahnen 1 und 9 nur noch um 2,9 bzw. 2,1 % kleiner, die Höhen, H , um 1,6 bzw. 1,1 % kleiner, die Halbwertsbreiten, $B_{1/2}$, um 1,1 % kleiner bzw. 1,4 % größer, und die Flächen, F , um 2,1 % kleiner bzw. 0,5 % größer. Im Vergleich dazu sind die auf ungeteilten Kieselgelschichten erhaltenen Kubelka-Munk-Werte auf den Randbahnen 1 und 9 um 17,3 bzw. 3,8 % kleiner, die Höhen um 6,6 bzw. 1,9 % kleiner, die Halbwertsbreiten um 4,6 bzw. 3,8 % größer und die daraus berechneten Flächen um 6,3 % kleiner bzw. 1,9 % größer.

Die in Tabelle 14 aufgestellten Durchschnittswerte ergeben also, daß durch Unterteilung der Kieselgelschicht die Kubelka-Munk-Werte bei den Randbahnen nur noch um 2,5 % kleiner, die Höhen um 1,4 % kleiner, die Halbwertsbreiten um 0,2 % größer und die daraus errechneten Flächen um 0,8 % kleiner als die Mittelbahn-Werte sind. Die Abweichungen bei den nicht in Bahnen eingeteilten Platten betragen bei den Kubelka-Munk-Werten 10,6 %, bei den Höhen 4,3 %, bei den Halbwertsbreiten 4,2 % und bei den Flächen 2,2 %.

Die Randeffekte sind also durch Einteilung in getrennte Bahnen nicht völlig aufgehoben, jedoch so weitgehend reduziert, daß reproduzierbare Bestimmungen auf allen Bahnen angenommen werden können.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die Lactucinmengen auf den Probefahnen 2,5 und 8 aus den benachbarten Standardmengen

mit Hilfe der Kubelka-Munk-Werte, Flächen- und Flächenquadrat-Methode, bestimmt und die Standardabweichungen berechnet.

Die auf den Bahnen 2,5 und 8 bestimmten Lactucinmengen sind in Tabelle 15 und die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichungen sind unter Berücksichtigung von Ausreißern (siehe S. 29) in Tabelle 16 wiedergegeben.

Wie die Tabelle 16 zeigt, betragen die Standardabweichungen nach der $\frac{k}{s}$ -Auswertung für die Bahn 2: 0,172 μg , für die Bahn 5: 0,248 μg und für die Bahn 8: 0,173 μg bei einer aufgetragenen Menge von 2,944 μg .

Nach den Beziehungen

$$s_1 \leq 1,7 \cdot s_2 \quad \text{bzw.} \quad s_2 \leq 1,7 \cdot s_1$$

wurden die Standardabweichungen s_2 , s_5 und s_8 miteinander verglichen (40), wobei zwischen den Randbahnen 2 und 8 gegenüber der Mittelbahn 5 und zwischen den Standardabweichungen der Randbahnen 2 und 8 statistisch kein Unterschied festgestellt werden konnte. Ein entsprechender Vergleich der nach der Flächen- und Flächenquadrat-Auswertung ermittelten Standardabweichungen läßt ebenfalls statistisch keine Unterschiede zwischen den Standardabweichungen der Rand- und Mittelbahnen erkennen.

Um zu prüfen, ob Unterschiede zwischen den auf den Randbahnen 2 und 8 einerseits und der Mittelbahn 5 andererseits gefundenen Mittelwerten bestehen, wurden aus den Standardabweichungen, den Mittelwerten und der Anzahl der Bestimmungen mit Hilfe der Gesamtstreuung

$$s_d^2 = \frac{1}{f} (\ell_1 - 1) \cdot s_1^2 + (\ell_2 - 1) \cdot s_2^2$$

Platte	Bahn	Lactucin bestimmt nach ($\mu\text{g}/\text{Fleck}$)		
		$\frac{k}{s}$	F	F ²
1	2	3,05	3,16	3,03
	5	3,36	3,11	2,99
	8	2,85	3,19	3,08
2	2	2,73	3,22	3,10
	5	2,79	3,24	3,12
	8	2,67	3,21	3,08
3	2	2,86	3,29	3,17
	5	2,61	3,06	2,97
	8	2,74	3,00	2,88
4	2	2,87	2,90	2,77
	5	2,68	3,03	2,91
	8	2,86	3,02	2,89
5	2	2,52	2,67	2,57
	5	2,90	3,07	2,95
	8	2,49	2,79	2,64
6	2	2,52	3,29	3,19
	5	3,04	3,16	3,03
	8	3,64	4,10	4,11
7	2	2,85	2,97	2,82
	5	2,87	2,83	2,70
	8	2,85	2,74	2,62
8	2	2,63	3,34	3,25
	5	3,25	2,97	2,82
	8	2,94	3,06	2,98
9	2	2,90	2,86	2,71
	5	3,02	2,76	2,64
	8	2,45	2,88	2,75
10	2	2,81	3,04	2,92
	5	2,69	3,07	2,95
	8	2,62	2,92	2,79

Tab. 15: Remissionsmessung bei der quantitativen Bestimmung von Lactucin.

	Auswertungsmethode		
	$\frac{k}{s}$	F	F ²
$\bar{x}_2$ [μg]	2,774	3,074	2,953
s_2 [μg]	0,1724	0,2221	0,2302
$\bar{x}_5$ [μg]	2,921	3,03	2,908
s_5 [μg]	0,2479	0,1445	0,1479
$\bar{x}_8$ [μg]	2,719	2,98	2,86
s_8 [μg]	0,1734	0,1631	0,1716

Tab. 16: Mittelwerte und abs. Standardabweichungen bei der quantitativen Bestimmung von Lactucin auf verschiedenen Bahnen.

	Lactucin bestimmt nach		
	$\frac{k}{s}$	F	F ²
n	29	29	29
Ausreißer	3,64	4,10	4,11
$\bar{x}$ [μg]	2,808	3,03	2,909
μ [μg]	2,944	2,944	2,944
$\bar{x}-\mu$ [μg]	-0,136	+0,086	-0,035
$\frac{\bar{x}-\mu}{\mu} \times 100$ [%]	-4,62	+2,92	-1,19
s [μg]	0,213	0,178	0,185
VK [Rel-%]	7,59	5,88	6,35
$\bar{s}$ [μg]	0,040	0,033	0,034
$\bar{VK}$ [Rel-%]	1,40	1,09	1,18
$\bar{T}(S=99\%)$ [μg]	0,1091	0,0912	0,0945
$\bar{Q}(S=99\%)$ [μg]	3,86	3,00	3,25

Tab. 17: Remissionsmessung bei der quantitativen Bestimmung von Lactucin ohne Ausreißer, im Vergleich der Auswertungsmethoden.

die Prüfgröße τ nach der Beziehung

$$\tau = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \cdot \sqrt{\frac{l_1 \cdot l_2}{l_1 + l_2}}$$

errechnet und mit den Integralgrenzen der t-Verteilung verglichen (39).

Dabei konnte statistisch gesehen ebenfalls kein Unterschied zwischen den Mittelwerten festgestellt werden.

Demzufolge können die Rand- und Mittelbahnen gleichwertig für die folgenden Untersuchungen eingesetzt werden.

Um aus den drei Auswertungsmethoden die günstigste herauszufinden, sind zum Vergleich in Tabelle 17 der Sollwert, μ , die Anzahl der Bestimmungen, n , die Mittelwerte, $\bar{x}$, deren prozentuale Abweichungen vom Sollwert, $(\bar{x} - \mu)/\mu \cdot 100 [\%]$, die Standardabweichungen, s , die Variationskoeffizienten, VK , der absolute und relative Standardfehler des Mittelwertes, $\bar{s}$ und $\overline{VK}$, und der absolute und relative Vertrauensbereich, $\bar{T}$ und $\bar{Q}$, für eine statistische Sicherheit $S = 99 \%$ zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle 17 ersichtlich, zeigt bei der Flächenquadrat-Auswertung der Mittelwert mit einer Abweichung von $-1,19 \%$ vom Sollwert die größte Richtigkeit. Die Abweichungen betragen bei der Kubelka-Munk-Auswertung $-4,6 \%$ und bei der Flächen-Methode $2,92 \%$.

Die Standardabweichungen und Variationskoeffizienten weisen bei der Flächen- und Flächenquadrat-Methode nur geringe Unterschiede auf, sie betragen $0,178 \mu g$ und $0,185 \mu g$ bzw. $5,88 \text{ Rel-}\%$ und $6,35 \text{ Rel-}\%$. Bei der Kubelka-Munk-Auswertung sind die ent-

sprechenden Werte größer (0,213 µg bzw. 7,59 %). Ein Vergleich der aus den Standardabweichungen nach dem F-Test gebildeten Prüfgröße

$$v^2 = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

mit den Integralgrenzen der F-Verteilung läßt für die statistische Sicherheit von 95 % keinen Unterschied bei den Standardabweichungen der drei Auswertungsmethoden erkennen.

Die relativen Standardfehler liegen zwischen 1,09 und 1,4 Rel-%, die Vertrauensbereiche für eine statistische Sicherheit $S = 99\%$ betragen zwischen 3,0 und 3,86 % Rel-%.

Nach dem obigen 2-Punktverfahren wurde nun der Gehalt von Lactucopikrin-Probeflösungen bestimmt. Hierzu wurden auf die Bahnen 2,5 und 8 gleiche Mengen von Lactucopikrin und auf die Bahnen 1,3,4,6,7 und 9 die beiden Standardlösungen aufgetragen. Nach dem Chromatographieren wurden die Remissionswerte gemessen.

Die für die aufgetragenen Probe- und Standardflecken erhaltenen Remissionswerte, $R(P)$, des Kieselgel-Untergrundes, $R(U)$, die errechneten Kubelka-Munk-Werte, k/s , die aus den Remissionsortskurven ermittelten Höhen, H , und Halbwertsbreiten, $B_{1/2}$, die errechneten Flächen, F , und Flächenquadrate, F^2 , sind in Tabelle 18a und 18b wiedergegeben.

In der Tabelle 18 sind die nach den drei Auswertungs-Methoden gefundenen Einzelwerte zusammengestellt.

Zur Feststellung der günstigsten Auswertungsmethode sind in Tabelle 19 der Sollwert, μ , die Anzahl der Bestimmungen, n , die Mittelwerte, $\bar{x}$, deren prozentuale Abweichungen vom Sollwert,

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	2,002	Probe	4,18	2,002	Probe	4,18	2,002	Probe	4,18
P1 1									
R(P)	71,0	60,0	48,5	62,8	54,2	50,1	66,6	58,0	51,6
R(U)	96,5	96,5	94,0	94,0	93,9	94,2	96,4	96,7	96,9
k/s	,0586	,1327	,2715	,1083	,1915	,2467	,0831	,1515	,2265
H	5,00	6,52	8,50	5,70	7,52	8,50	5,44	7,10	8,60
B _{1/2}	2,31	2,45	2,32	2,30	2,45	2,70	2,60	2,58	2,58
F ₂	11,55	15,97	19,72	13,11	18,42	22,95	14,14	18,32	22,19
F ²	133,4	255,2	388,9	171,9	339,4	526,7	200,1	335,6	492,3
P1 2									
R(P)	66,4	57,7	49,8	64,8	56,8	49,4	67,2	59,2	51,6
R(U)	94,5	94,9	94,4	95,4	94,8	94,6	95,5	96,4	96,4
k/s	,0834	,1537	,2513	,0945	,1629	,2576	,0789	,1399	,2263
H	5,18	6,88	8,60	5,58	7,20	8,70	5,32	7,00	8,40
B _{1/2}	2,16	2,38	2,23	1,93	2,15	2,27	2,22	2,42	2,55
F ₂	11,19	16,37	19,18	10,77	15,48	19,75	11,81	16,94	21,42
F ²	125,2	268,1	367,8	116,0	239,6	390,0	139,5	287,0	458,8
P1 3									
R(P)	62,7	54,6	47,6	58,6	53,9	42,7	58,5	54,6	47,2
R(U)	91,9	91,9	92,9	92,5	92,7	92,4	93,6	94,0	94,5
k/s	,1073	,1852	,2857	,1432	,1942	,3814	,1450	,1869	,2937
H	5,58	7,00	8,40	6,30	7,18	9,30	6,44	7,30	8,72
B _{1/2}	2,22	2,32	2,30	1,71	2,08	1,80	1,65	2,08	2,23
F ₂	12,39	16,24	19,32	10,77	14,93	16,74	10,63	15,18	19,45
F ²	153,5	263,7	373,3	116,1	223,0	280,2	112,9	230,6	378,1
P1 4									
R(P)	61,2	52,9	43,8	56,5	47,5	38,0	50,7	45,2	39,4
R(U)	95,5	96,4	96,0	96,0	94,9	95,5	94,8	95,8	95,0
k/s	,1219	,2090	,3598	,1667	,2887	,5047	,2383	,3313	,4647
H	5,90	7,43	9,12	6,22	7,40	9,08	6,50	7,80	9,20
B _{1/2}	1,64	1,70	1,64	1,49	1,50	1,49	1,32	1,45	1,62
F ₂	9,68	12,63	14,96	9,27	11,10	13,53	8,58	11,31	14,90
F ²	93,6	159,5	223,7	85,9	123,2	183,0	73,6	127,9	222,1
P1 5									
R(P)	67,2	59,9	49,0	64,0	56,8	51,9	68,6	60,4	54,3
R(U)	94,2	93,2	93,2	93,4	92,9	92,9	93,9	93,9	94,2
k/s	,0782	,1317	,2629	,0989	,1616	,2202	,0699	,1278	,1905
H	4,87	6,30	8,49	5,40	6,63	7,90	4,72	6,42	7,54
B _{1/2}	2,38	2,53	2,16	2,17	2,22	2,47	2,32	2,57	2,62
F ₂	11,59	15,94	18,34	11,72	14,72	19,51	10,95	16,50	19,75
F ²	134,3	254,1	336,3	137,3	216,6	380,8	119,9	272,2	390,3

Tab. 18a: Meßwerte der quantitativen Bestimmung des Lactuopikrins auf der DC-Platte nach dem 2-Punktverfahren.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g/Fleck}$								
	2,002	Probe	4,18	2,002	Probe	4,18	2,002	Probe	4,18
Pl 6									
R(P)	65,3	58,4	52,4	62,8	54,9	50,0	62,2	54,6	53,0
R(U)	93,4	92,9	93,6	93,8	93,6	93,1	92,4	91,8	91,2
k/s	,0899	,1455	,2140	,1082	,1830	,2474	,1118	,1851	,2042
H	4,18	5,88	7,40	5,30	6,78	7,73	5,38	6,77	6,78
B	2,39	2,50	2,52	2,15	2,25	2,18	1,91	2,10	2,48
B _{1/2}	9,99	14,70	18,65	11,40	15,25	16,85	10,28	14,22	16,81
F ²	99,8	216,1	347,8	129,9	232,7	284,0	105,6	202,1	282,7
Pl 7									
R(P)	63,0	53,8	47,4	63,0	53,6	46,4	61,5	54,5	49,4
R(U)	93,5	94,0	93,8	94,0	91,8	92,9	93,9	93,0	93,4
k/s	,1064	,1965	,2899	,1068	,1971	,3069	,1185	,1873	,2568
H	5,52	7,24	8,50	5,60	7,40	8,72	6,00	7,32	6,30
B	2,15	2,18	2,20	2,00	1,91	2,04	1,95	2,08	2,27
B _{1/2}	11,87	15,78	18,70	11,20	14,13	17,79	11,70	15,23	18,84
F ²	140,9	249,1	349,7	125,4	199,8	316,4	136,9	231,8	355,0
Pl 8									
R(P)	62,7	55,2	49,6	63,8	55,2	43,3	60,8	52,6	47,0
R(U)	93,7	93,4	92,7	94,0	93,8	93,0	93,0	93,4	93,4
k/s	,1088	,1795	,2532	,1008	,1798	,3686	,1238	,2113	,2965
H	5,40	7,06	8,20	5,48	7,22	9,61	5,90	7,50	8,52
B	2,05	2,29	2,17	2,10	2,01	1,66	1,82	1,82	1,95
B _{1/2}	11,07	16,17	17,79	11,51	14,51	15,95	10,74	13,65	16,61
F ²	122,5	261,4	316,6	132,4	210,6	254,5	115,3	186,3	276,0
Pl 9									
R(P)	62,9	54,5	47,6	59,9	53,5	47,5	62,6	57,2	48,0
R(U)	93,1	94,5	93,0	92,3	92,4	93,4	92,7	92,9	93,8
k/s	,1068	,1883	,2858	,1310	,1990	,2878	,1088	,1574	,2797
H	5,18	7,14	8,32	6,06	7,50	8,34	5,28	6,58	8,38
B	2,00	2,03	2,19	1,94	2,10	2,41	2,09	2,47	2,32
B _{1/2}	10,36	14,49	18,22	11,76	15,75	20,10	11,04	16,25	19,44
F ²	107,3	210,1	332,0	138,2	248,1	403,9	121,8	264,2	378,0
Pl10									
R(P)	62,8	53,8	48,8	65,6	58,2	53,2	67,5	59,0	53,3
R(U)	93,7	94,7	94,4	94,2	93,8	94,5	94,7	93,8	94,0
k/s	,1081	,1969	,2669	,0884	,1481	,2042	,0767	,1405	,2027
H	5,68	7,56	8,34	5,30	6,62	7,68	4,98	6,58	7,50
B	2,17	2,00	2,30	2,32	2,41	2,60	2,42	2,72	2,83
B _{1/2}	12,33	15,12	19,18	12,30	15,95	19,97	12,05	17,90	21,23
F ²	151,9	228,6	368,0	151,2	254,5	398,7	145,2	320,3	450,5

Tab. 18b: Meßwerte der quantitativen Bestimmung des Lactuopikrins auf der DC-Platte nach dem 2-Punktverfahren.

Platte	Bahn	Lactucopikrin bestimmt nach (µg/Fleck)		
		$\frac{k}{s}$	F	F ²
1	2	2,76	3,18	3,04
	5	3,30	3,18	3,02
	8	3,04	3,13	3,00
2	2	2,92	3,42	3,28
	5	2,92	3,14	2,98
	8	2,91	3,16	3,00
3	2	2,96	3,21	3,09
	5	2,47	3,52	3,41
	8	2,62	3,13	2,97
4	2	2,80	3,22	3,10
	5	2,79	2,94	2,84
	8	2,90	2,94	2,79
5	2	2,64	3,41	3,28
	5	3,13	2,84	2,71
	8	3,05	3,37	3,22
6	2	2,98	3,19	3,01
	5	3,17	3,54	3,45
	8	3,74	3,31	3,18
7	2	3,07	3,25	3,13
	5	2,99	2,97	2,85
	8	3,09	3,08	2,94
8	2	3,07	3,65	3,56
	5	2,65	3,47	3,39
	8	3,11	3,08	2,96
9	2	2,99	3,15	2,99
	5	2,95	3,04	2,89
	8	2,63	3,35	3,20
10	2	3,22	2,89	2,77
	5	3,13	3,04	2,90
	8	3,11	3,39	3,25

Tab. 18: Remissionsmessung bei der quantitativen Bestimmung von Lactucopikrin.

	Lactucopikrin be- stimmt nach		
	$\frac{k}{s}$	F	F ²
n	29	30	30
Ausreißer	3,74	-	-
$\bar{x}$ [µg]	2,944	3,206	3,073
u [µg]	3,082	3,082	3,082
$\bar{x}-\mu$ [µg]	-0,138	+0,124	-0,009
$\frac{\bar{x}-\mu}{\mu} \times 100$ [%]	-4,48	+4,02	-0,212
s [µg]	0,202	0,203	0,212
VK [Rel-%]	6,88	6,34	6,92
$\bar{s}$ [µg]	0,037	0,037	0,039
$\overline{VK}$ [Rel-%]	1,28	1,16	1,26
$\bar{T}(S=99\%)$ [µg]	0,1036	0,1120	0,1121
$\bar{Q}(S=99\%)$ [%]	3,53	3,19	3,47

Tab. 19: Remissionsmessung bei der quantitativen Bestimmung von Lactucopikrin ohne Ausreißer, im Vergleich der Auswertungsmethoden.

$(\bar{x} - \mu)/\mu \cdot 100 [\%]$, die Standardabweichungen, s , die Variationskoeffizienten, VK, die absoluten und relativen Standardfehler, $\bar{s}$ und $\overline{VK}$, und der absolute und relative Vertrauensbereich, $\bar{T}$ und $\bar{Q}$, für eine statistische Sicherheit $S = 99 \%$ zusammengestellt.

Vergleicht man hier die einzelnen Auswertungsmethoden, so zeigt die Flächenquadrat-Methode mit $-0,21 \%$ die kleinste Abweichung vom Sollwert. Die nach der Kubelka-Munk-Auswertung erhaltenen Werte liegen um $4,48 \%$ niedriger, die nach der Flächenauswertung um $4,02 \%$ höher als der Sollwert.

Die Flächenquadrat-Auswertung zeigt also wie bei der Lactucinbestimmung die richtigsten Ergebnisse.

Die Variationskoeffizienten liegen im Bereich von $6,34 \text{ Rel-}\%$ und $6,92 \text{ Rel-}\%$, die relativen Standardfehler von $1,16 \text{ Rel-}\%$ und $1,28 \text{ Rel-}\%$, und die Vertrauensbereiche von $3,19$ bis $3,53 \text{ Rel-}\%$.

2.1.9. Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactucopikrin in gefriergetrocknetem Milchsaff

Zur Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactucopikrin eines gefriergetrockneten Milchsaffes wurde das Milchsafftrockenpulver in Aceton-Methanol (4 : 1) weitgehend gelöst, filtriert und die klare Lösung auf Kieselgel-Fertigplatten (Merck 5715) auf den Bahnen 2,5 und 8 und Standardlösungen niederer und höherer Konzentration alternierend auf den Bahnen 1,3,4,6,7 und 9 aufgetragen. Im Vergleich wurden nach dem 5-Punkt-Verfahren die Probelösungen auf die Bahnen 3,4 und 7 und die fünf Standardlösungen in steigender Konzentration auf die Bahnen 1,2,5,6 und 8 aufgetragen. Nach dem Chromatographieren wurden die Remissionswerte aufgenommen. In den Tabellen 20 - 23 sind die Remissionswerte der Proben, $R(P)$, des Untergrundes, $R(U)$, die aus den Remissionsortskurven entnommenen Höhen, H und Halbwertsbreiten, $B_{1/2}$, die daraus berechneten Flächen, F , und Flächenquadrate, F^2 , sowie die nach der Kubelka-Munk-Gleichung, der Flächen- und der Flächenquadrat-Auswertung ermittelten Mengen an Lactucin und Lactucopikrin wiedergegeben.

Die nach den drei Auswertungsverfahren jeweils gefundenen Mittelwerte, $\bar{x}$, der prozentuale Gehalt an Lactucin bzw. Lactucopikrin, % Lc bzw. % Lp, die als Ausreißer ermittelten Werte (siehe S. 29), die Anzahl der Einzelwerte, n , die Standardabweichungen, s , die Variationskoeffizienten, VK , der absolute Standardfehler, $\bar{s}$, der relative Standardfehler, $\overline{VK}$, und die Vertrauensbereiche bei 99 % statistischer Sicherheit, $\overline{Q}$ (99 Rel-%) sind für die Lactucinbestimmung in Tabelle 24,

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	µg/Fleck								
	1,99	Probe	3,505	1,99	Probe	3,505	1,99	Probe	3,505
Pl 1									
R(P)	69,8	60,1	62,0	72,1	59,0	59,2	68,2	58,2	77,0
R(U)	94,8	91,4	93,8	93,2	90,4	92,6	92,8	90,2	93,0
k/s	,0639	,1284	,1145	,0515	,1374	,1395	,0713	,1448	,0318
H	4,64	5,92	6,02	3,98	5,90	6,40	4,60	6,08	2,98
B _{1/2}	2,02	2,17	2,19	2,00	2,20	2,22	2,02	2,10	1,95
F ₂	9,37	12,85	13,18	7,96	12,98	14,21	9,29	12,77	5,81
gef.	87,9	165,0	173,8	63,4	168,5	201,9	86,3	165,0	33,8
nach									
k/s	-	3,91	-	-	3,47	-	-	-	-
F ₂	-	3,40	-	-	3,20	-	-	-	-
F ₂	-	3,36	-	-	3,15	-	-	-	-
Pl 2									
R(P)	73,2	64,0	61,4	70,6	60,6	61,4	71,2	63,2	65,0
R(U)	95,6	92,2	93,9	93,8	91,0	94,0	94,2	92,4	95,0
k/s	,0481	,0979	,1191	,0592	,1236	,1194	,0564	,1040	,0929
H	4,08	5,34	6,20	4,40	5,90	6,30	4,34	5,58	5,80
B _{1/2}	2,08	2,15	2,12	1,98	2,08	2,08	1,92	2,15	2,10
F ₂	8,49	11,48	13,14	8,71	12,27	13,10	8,33	12,00	12,18
gef.	72,0	131,8	172,8	75,9	150,6	171,7	69,4	143,9	148,4
nach									
k/s	-	3,05	-	-	3,60	-	-	3,97	-
F ₂	-	2,97	-	-	3,22	-	-	3,45	-
F ₂	-	2,89	-	-	3,17	-	-	3,41	-
Pl 3									
R(P)	74,2	69,3	65,2	73,6	70,8	64,8	74,2	64,5	64,4
R(U)	94,2	92,0	93,2	93,5	91,5	93,6	93,4	91,7	93,8
k/s	,0431	,0645	,0904	,0450	,0563	,0934	,0426	,0939	,0964
H	3,84	4,30	5,42	3,68	3,90	5,40	3,60	5,14	5,68
B _{1/2}	1,96	2,56	2,62	2,48	2,55	2,62	2,54	2,48	2,24
F ₂	7,53	11,01	14,20	9,13	9,95	14,15	9,14	12,75	12,72
gef.	56,7	121,2	201,7	83,5	98,9	200,2	83,6	162,5	161,9
nach									
k/s	-	2,67	-	-	2,55	-	-	3,45	-
F ₂	-	2,80	-	-	2,10	-	-	3,52	-
F ₂	-	2,60	-	-	2,19	-	-	3,52	-

Tab. 20: Quantitative Bestimmung von Lactucin aus dem Milchsaft-Pulver nach dem 2-Punktverfahren.

	Bahn							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
	1,99	2,51	Probe	Probe	3,04	Probe	3,505	4,07
Pl 1								
R(P)	71,6	66,4	59,0	58,5	74,8	59,5	61,6	60,4
R(U)	93,6	93,2	90,2	90,0	94,0	91,8	95,0	95,8
k/s	,0541	,0825	,1372	,1416	,0405	,1341	,1184	,1289
H	4,18	5,08	5,98	6,12	3,60	6,20	6,50	6,90
B _{1/2}	2,14	2,20	2,20	2,17	1,95	2,20	2,25	2,35
F ²	8,95	11,18	13,10	13,28	7,02	13,64	14,63	16,22
F	80,0	124,9	173,1	176,4	49,3	186,1	213,9	262,9
gef. nach								
k/s	-	-	4,17	4,29	-	4,08	-	-
F ²	-	-	3,14	3,17	-	3,28	-	-
F	-	-	3,05	3,09	-	3,20	-	-
Pl 2								
R(P)	72,0	68,5	60,2	58,8	63,3	65,7	62,6	65,6
R(U)	94,8	94,0	90,6	90,2	93,5	91,7	94,2	95,0
k/s	,0530	,0705	,1267	,1390	,1041	,0857	,1099	,0889
H	4,26	4,84	5,84	5,90	5,70	4,60	6,10	5,50
B _{1/2}	2,22	2,22	2,29	2,17	2,13	2,18	2,22	2,20
F ²	9,46	10,74	13,37	12,80	12,14	10,03	13,54	12,10
F	89,4	115,5	178,9	163,9	147,4	100,6	183,4	146,4
gef. nach								
k/s	-	-	2,87	2,90	-	2,76	-	-
F ²	-	-	3,47	3,26	-	2,22	-	-
F	-	-	3,49	3,25	-	2,22	-	-
Pl 3								
R(P)	72,4	68,4	59,9	63,9	62,2	59,4	61,6	58,6
R(U)	94,9	94,2	90,4	91,2	93,2	90,2	93,4	93,7
k/s	,0512	,0712	,1291	,0982	,1124	,1335	,1174	,1441
H	4,22	4,90	5,82	5,10	5,80	5,90	6,00	6,70
B _{1/2}	2,19	2,40	2,40	2,40	2,32	2,40	2,30	2,26
F ²	9,24	11,76	13,97	12,24	13,46	14,16	13,80	15,14
F	85,4	138,3	195,1	149,8	181,1	200,5	190,4	229,3
gef. nach								
k/s	-	-	3,75	3,07	-	3,85	-	-
F ²	-	-	3,57	2,93	-	3,64	-	-
F	-	-	3,53	2,85	-	3,61	-	-

Tab. 21: Quantitative Bestimmung von Lactucin aus dem
Milchsaft-Pulver nach dem 5-Punktverfahren.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	2,415	Probe	5,10	2,415	Probe	5,10	2,415	Probe	5,10
Pl 1									
R(P)	63,4	47,7	50,8	63,4	45,2	48,4	62,4	48,5	53,5
R(U)	92,8	90,3	92,5	92,2	87,0	92,8	93,0	90,9	94,0
k/s	,1028	,2815	,2353	,1023	,3225	,2723	,1107	,2688	,2002
H	5,40	8,00	7,90	5,36	8,48	8,22	5,70	8,08	7,70
B	1,95	2,25	2,07	1,83	1,92	2,03	1,84	2,17	2,06
B _{1/2}	10,53	18,00	16,35	9,81	16,28	16,69	10,49	17,53	15,86
F ²	110,9	324,0	267,4	96,2	265,1	278,4	110,0	307,4	251,6
gef. nach									
k/s	-	6,05	-	-	5,91	-	-	7,38	-
F ²	-	5,85	-	-	4,95	-	-	5,93	-
F ²	-	6,15	-	-	4,91	-	-	5,83	-
Pl 2									
R(P)	69,9	49,4	52,2	65,4	49,0	51,6	62,9	44,6	55,0
R(U)	93,3	90,4	93,2	92,2	90,6	93,9	93,5	90,2	93,3
k/s	,0624	,2540	,2164	,0882	,2605	,2250	,1071	,3388	,1817
H	4,30	7,90	7,60	5,00	8,00	7,80	5,60	8,80	7,20
B	2,00	2,25	2,11	1,85	1,98	2,00	1,88	2,13	2,05
B _{1/2}	8,60	17,78	16,04	9,25	15,84	15,60	10,53	18,74	14,76
F ²	74,0	316,0	257,2	85,6	250,9	243,4	110,8	351,3	217,9
gef. nach									
k/s	-	5,75	-	-	5,80	-	-	10,74	-
F ²	-	5,73	-	-	5,21	-	-	7,62	-
F ²	-	5,94	-	-	5,35	-	-	8,42	-
Pl 3									
R(P)	63,8	47,6	50,9	63,9	46,5	50,5	61,9	43,2	51,9
R(U)	93,6	90,6	92,9	92,7	89,9	92,5	92,2	89,1	93,6
k/s	,1005	,2835	,2341	,1020	,3021	,2396	,1140	,3667	,2207
H	5,48	8,24	7,98	5,44	8,40	7,98	5,70	9,00	7,88
B	1,84	2,10	1,99	1,82	2,08	2,02	1,80	2,20	2,13
B _{1/2}	10,08	17,30	15,88	9,90	17,47	16,12	10,26	19,80	16,78
F ²	101,7	299,4	252,2	98,0	305,3	259,8	105,3	392,0	281,7
gef. nach									
k/s	-	6,10	-	-	6,32	-	-	8,80	-
F ²	-	5,76	-	-	5,67	-	-	6,35	-
F ²	-	5,93	-	-	5,85	-	-	6,75	-

Tab. 22: Quantitative Bestimmung von Lactucopikrin aus dem
Milchsaft-Pulver nach dem 2-Punktverfahren.

	Bahn							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
	2,415	2,955	Probe	Probe	3,555	Probe	4,02	5,10
Pl 1								
R(P)	65,7	61,8	49,4	50,0	57,0	45,9	66,2	47,6
R(U)	94,0	94,4	89,0	89,4	91,7	97,8	91,4	92,0
k/s	,0876	,1164	,2523	,2437	,1584	,3103	,0823	,2849
H	5,12	5,86	7,60	7,50	6,30	8,10	4,60	8,20
B _{1/2}	1,73	1,85	2,11	2,11	2,00	2,11	1,73	2,00
F ²	8,85	10,84	16,04	15,83	12,60	17,01	7,96	16,40
gef.	78,5	117,5	257,2	250,4	158,8	289,3	63,3	269,0
nach								
k/s	-	-	4,71	4,60	-	5,49	-	-
F ²	-	-	4,91	4,83	-	5,26	-	-
F ²	-	-	4,93	4,83	-	5,39	-	-
Pl 2								
R(P)	64,5	60,8	48,2	46,7	56,4	45,6	52,0	51,8
R(U)	93,4	94,2	90,8	89,9	93,0	90,2	92,8	93,0
k/s	,0954	,1246	,2736	,2985	,1659	,3192	,2187	,2217
H	5,32	6,10	8,14	8,34	6,90	8,60	7,68	7,70
B _{1/2}	1,86	1,98	2,17	2,10	1,95	2,12	2,00	2,11
F ²	9,90	12,08	17,66	17,51	13,46	18,23	15,36	16,25
gef.	97,9	145,9	312,0	306,7	181,0	332,4	235,9	264,0
nach								
k/s	-	-	5,09	5,63	-	6,07	-	-
F ²	-	-	5,61	5,54	-	5,86	-	-
F ²	-	-	5,84	5,75	-	6,18	-	-
Pl 3								
R(P)	65,0	61,5	47,7	47,3	56,7	44,8	52,7	53,0
R(U)	94,8	93,8	90,7	90,6	93,7	90,7	93,9	94,4
k/s	,0928	,1185	,2819	,2887	,1632	,3353	,2103	,2067
H	5,22	5,90	8,30	8,30	6,82	8,80	7,70	7,60
B _{1/2}	1,70	1,80	1,97	2,00	1,80	1,91	1,80	1,85
F ²	8,87	10,62	16,35	16,60	12,28	16,81	13,86	14,06
F ²	78,8	112,8	267,4	275,6	150,7	282,5	192,1	197,7
gef.								
nach								
k/s	-	-	6,74	6,90	-	7,99	-	-
F ²	-	-	6,15	6,28	-	6,40	-	-
F ²	-	-	6,57	6,76	-	6,92	-	-

Tab. 23: Quantitative Bestimmung von Lactucopikrin aus dem Milchsaff-Pulver nach dem 5-Punktverfahren.

für Lactucopikrinbestimmung in Tabelle 25 angegeben. Wie aus Tabelle 24 ersichtlich, unterscheiden sich die nach der Flächenquadrat-Methode ermittelten Lactucinmengen bei Anwendung des 2-Punktverfahrens und des 5-Punktverfahrens nur geringfügig: 3,16 μg bzw. 3,26 μg . Auch die nach der Flächen-Auswertung ermittelten Werte liegen dicht beieinander: 3,22 μg bzw. 3,31 μg , während sich nach der Kubelka-Munk-Auswertung höhere Werte ergeben: 3,36 μg und 3,527 μg .

Bei der Flächenquadrat-Auswertung ergibt sich für das 2-Punktverfahren ein etwas größerer Variationskoeffizient: 10,16 Rel-%, als für das 5-Punktverfahren 8,14 %. Die Variationskoeffizienten nach der Flächen-Auswertung liegen im gleichen Bereich: 7,21 Rel-% bzw. 8,16 Rel-%, nach der Kubelka-Munk-Auswertung liegen sie jedoch um etwa das Doppelte höher: 17,58 Rel-% bzw. 15,83 Rel-%.

Bei der Lactucopikrin-Bestimmung, wie aus Tabelle 25 hervorgeht, liegen die nach der Flächenquadrat-Auswertung ermittelten Lactucopikrinmengen dicht bei einander: 5,907 μg bei der Anwendung des 5-Punktverfahrens, 5,84 μg bei Anwendung des 2-Punktverfahrens. Die nach der Kubelka-Munk-Auswertung und der Flächen-Auswertung erhaltenen Werte liegen im Bereich von 5,65 und 6,17 μg .

Die Variationskoeffizienten liegen nach der Flächenquadrat-Auswertung bei dem 5-Punktverfahren bei 12,95 Rel-%, bei dem 2-Punktverfahren bei 9,26 Rel-%. Die übrigen Variationskoeffizienten liegen mit Ausnahme des Wertes für das

5-Punktverfahren nach der Kubelka-Munk-Auswertung in etwa dem gleichen Bereich.

Nach der Flächenquadrat-Auswertung, die bei der Bestimmung der reinen Bitterstoffe Lactucin und Lactucopikrin die richtigsten Werte liefert, ergibt sich für den gefriergetrockneten Milchsaff ein durchschnittlicher Gehalt von 2,73 % Lactucin und 4,9 % Lactucopikrin. Bezogen auf den zur Herstellung des Trockenpulvers verwendeten Milchsaffes beträgt der Gehalt 0,93 % Lactucin und 1,65 % Lactucopikrin.

	$\frac{k}{s}$ -Auswertung		F-Auswertung		F ² -Auswertung	
	2-Punkt- verfahren	5-Punkt- verfahren	2-Punkt- verfahren	5-Punkt- verfahren	2-Punkt- verfahren	5-Punkt- verfahren
n	8	9	7	8	7	8
Ausreißer	-	-	2,10	2,22	2,19	2,22
$\bar{x}$ [µg]	3,36	3,527	3,22	3,31	3,16	3,26
% Lc	2,85	2,99	2,73	2,81	2,70	2,77
s [µg]	0,532	0,620	0,263	0,239	0,321	0,265
VK [Rel-%]	15,83	17,58	8,16	7,21	10,16	8,14
$\bar{s}$ [µg]	0,1881	0,2067	0,0994	0,0843	0,1214	0,0938
VK [Rel-%]	5,60	5,86	3,09	2,55	3,84	2,88
$\bar{T}(S=99\%)$ [µg]	0,6582	0,6945	0,3686	0,2951	0,4503	0,3283
$\bar{Q}(S=99\%)$ [Rel-%]	12,76	18,97	9,42	11,42	10,99	14,52

Tab. 24: Vergleich der Auswertungsmethoden bei Lactucin aus Milchsaff-Pulver.

	$\frac{k}{s}$ -Auswertung		F-Auswertung		F^2 -Auswertung	
	2-Punkt- verfahren	5-Punkt- verfahren	2-Punkt- verfahren	5-Punkt- verfahren	2-Punkt- verfahren	5-Punkt- verfahren
n	7	8	8	9	8	9
Ausreißer	10,74;8,8	7,99	7,62	-	8,42	-
$\bar{x}$ [μg]	6,17	5,654	5,68	5,65	5,84	5,907
% Lp	5,14	4,71	4,73	4,71	4,87	4,92
s [μg]	0,561	0,866	0,432	0,574	0,541	0,765
VK [Rel-%]	9,09	15,32	7,60	10,17	9,26	12,95
$\bar{s}$ [μg]	0,2119	0,3063	0,1525	0,1915	0,1912	0,2546
$\overline{VK}$ [Rel-%]	3,44	5,42	2,69	3,39	3,27	4,32
$\bar{T}$ (S=99%) [μg]	0,7863	1,0719	0,5339	0,6433	0,6424	0,8555
$\bar{Q}$ (S=99%) [Rel-%]	12,76	18,97	9,42	11,42	10,99	14,52

Tab. 25: Vergleich der Auswertungsmethoden bei Lactucopikrin aus Milchsaff-Pulver.

2.1.10. Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactucopikrin in frischem Milchsafte

Zum Nachweis der Inhaltsstoffe Lactucin und Lactucopikrin in Milchsäften wurde eine größere Reihe von Cichorium, Lactuca und Sonchus Arten dünnsehidtchromatographisch untersucht. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abb. 13 und 14, der abgeschätzte relative Gehalt an Lactucin und Lactucopikrin ist in Tabelle 26 wiedergegeben.

Von den in Tabelle 26 aufgeführten Arten wurde der Milchsafte von Lactuca virosa L., Lactuca sativa convar. sativa var. angustana „Herk. Gatersleben“, Lactuca serriola Torner, Cichorium endivia L. var. latifolium Lam. „Grüner Riesen“ und Cichorium intybus L. auf Lactucin und Lactucopikrin quantitativ untersucht. Dazu wurden zwischen den Monaten Juli und Oktober in verschiedenen Zeitabständen Milchsafte aus dem Stengel und der Wurzel entnommen, chromatographiert und remissionssepektrophotometrisch vermessen. Die Remissionsmeßwerte sind in Tabelle 27 bis 52 wiedergegeben, der Durchschnittsgehalt an Lactucin bzw. Lactucopikrin in Prozent der einzelnen Pflanzen, berechnet nach der Flächenquadrat-Methode, ist in Tabelle 53 zusammengestellt.

Wie die Tabelle 53 zeigt, beträgt der Gehalt an Lactucin der Lactuca virosa Pflanzen 1,2,3 und 4 auf Grund von 15 Einzelbestimmungen zwischen 0,359 und 0,781 % im Monat Juli und nimmt bis Ende Oktober ständig auf Werte zwischen 0,039 und 0,086 % ab. Dabei ist zu bemerken, daß der Gehalt an Lactucin im Milchsafte der Wurzel bei sieben von acht Durchschnittswerten kleiner als im Stengel ist.

Nr. Pflanzennamen	Relativer Gehalt an Lactucin	Relativer Gehalt an Lactucopikrin
1 Cichorium intybus L. „Witloof“	+++	++
2 Cichorium intybus L. var. sativum Lam. et DC. „Echte zylinderförmige spitzköpfige Magdeburger Riesen“	+++	+++
3 Cichorium intybus L. var. foliosum Hegi „Brüsseler Witloof“	++	++
4 Cichorium endivia L. „Zuckerhut“	+++	+++
5 Cichorium endivia L. var. crispum Lam. „Green Curled“	+	++
6 Cichorium endivia L. var. crispum Lam. „Imperial“	++	++
7 Cichorium endivia L. var. crispum Lam. „Italienische Grüne“	-	+
8 Cichorium endivia L. var. crispum Lam. „Meaux“	-	-
9 Cichorium endivia L. var. crispum Lam. „Ruffec“	+	-
10 Cichorium endivia L. var. crispum Lam. „White Curled“	+	-
11 Cichorium endivia L. var. latifolium Lam. „Breiter Grüner Vollherziger“	++	++
12 Cichorium endivia L. var. latifolium Lam. „Bordeaux“	+	-
13 Cichorium endivia L. var. latifolium Lam. „Deep Heart“	++	-
14 Cichorium endivia L. var. latifolium Lam. „Grüner Riesen“	+++	+++
15 Lactuca sativa L. var. capitata „Kagraner Sommer“	++	+
16 Lactuca sativa convar. sativa var. angustana „Herk. Gatersleben“	+	+
17 Lactuca sativa L. var. crispa „Australischer Gelber“	++	++
18 Lactuca virosa L.	+++	+++
19 Lactuca serriola Torner	++	-
20 Sonchus oleraceus L.	-	+
21 Sonchus palustris L.	-	+

Tab. 26: Relativer Gehalt an Lactucin und Lactucopikrin im Milchsaft verschiedener Kompositen.

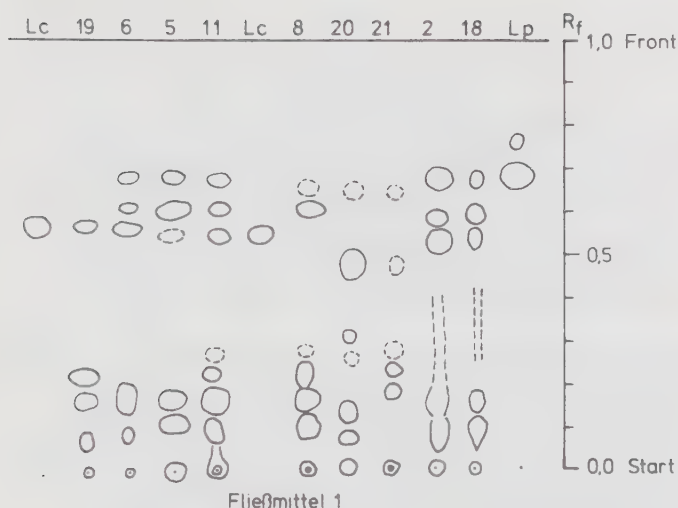


Abb. 13: Dünnschichtchromatographische Untersuchung des relativen Gehaltes an Lactucin und Lactucopikrin im Milchsafte verschiedener Kompositen.

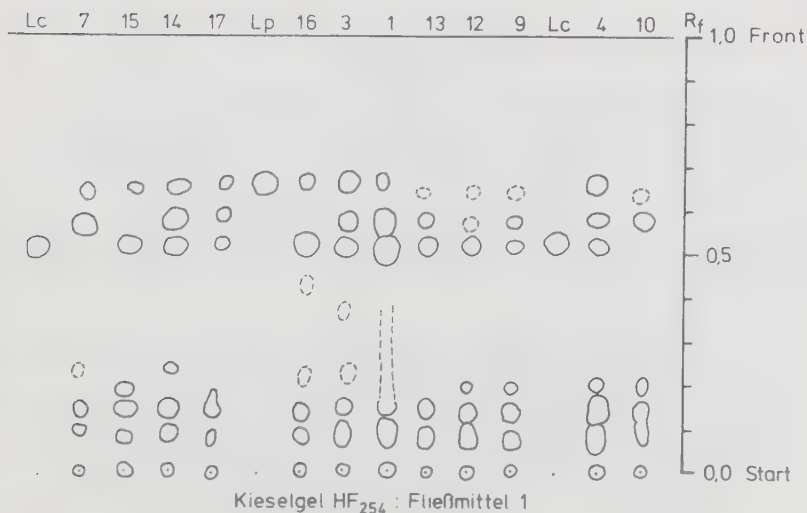


Abb. 14 : Dünnschichtchromatographische Untersuchung des relativen Gehaltes an Lactucin und Lactucopikrin im Milchsafte verschiedener Kompositen.

	Bahn							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
	1,91	2,93	4,03	Probe	Probe	1,91	2,93	4,03
R(P)	71,8	65,3	60,7	71,6	71,1	72,6	65,6	59,5
R(U)	93,9	93,8	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0
k/s	0,534	0,902	1,253	0,544	0,568	0,498	0,883	1,359
H	4,08	5,48	6,40	4,08	4,22	4,14	5,40	6,70
B _{1/2}	0,55	0,59	0,62	0,56	0,53	0,54	0,60	0,60
F ₂	2,24	3,24	3,97	2,29	2,24	2,24	3,24	4,02
F	5,05	10,50	15,80	5,25	5,00	5,02	10,50	16,20

Tab. 27: Lactucinbestimmung im Milchsafte von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 1 aus Stengel, Anfang Juli, vor dem Blühen, 219,65 mg Milchsafte + 5 ml Aceton = 423 μg Milchsafte pro 10 μl acetonische Milchsafte-Lösung (pro Flecke); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,95 und 2,00 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,467 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 1,94 und 1,90 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,454 % Lactucin.

	Bahn							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
	1,91	2,93	4,03	Probe	Probe	1,91	2,93	4,03
R(P)	73,1	64,8	62,7	72,3	73,2	76,4	67,8	61,7
R(U)	94,0	95,7	96,0	95,9	97,0	97,9	98,6	98,6
k/s	0,476	0,946	1,101	0,522	0,486	0,363	0,764	1,188
H	3,88	5,80	6,30	4,26	4,20	4,12	5,78	7,00
B _{1/2}	0,58	0,60	0,62	0,59	0,59	0,56	0,60	0,60
F ₂	2,25	3,48	3,91	2,51	2,48	2,31	3,47	4,20
F	5,06	12,11	15,26	6,32	6,14	5,32	12,03	17,64

Tab. 28: Lactucinbestimmung im Milchsafte von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 1 aus Wurzel, Anfang Juli, vor dem Blühen, 28,50 mg Milchsafte + 1 ml Aceton = 278 μg Milchsafte pro 10 μl acetonische Milchsafte-Lösung (pro Flecke); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 2,08 und 2,22 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,773 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 2,22 und 2,01 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,759 % Lactucin.

	Bahn				
	1	2	3	4	5
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$				
	1,91	2,93	4,03	Probe	Probe
R(P)	67,0	59,2	53,5	58,6	59,5
R(U)	93,5	93,9	94,0	95,0	95,3
k/s	,0790	,1386	,2002	,1449	,1366
H	4,98	6,60	7,86	6,58	6,60
B _{1/2}	0,51	0,54	0,58	0,65	0,62
F ²	2,54	3,56	4,56	4,28	4,09
F ²	6,45	12,70	20,78	18,29	16,74

Tab. 29: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 1 aus Stengel, Mitte Juli,
 blühend, 236,45 mg Milchsaft + 5 ml Aceton =
 454 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-
 Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-
 Munk-Gleichung: 3,06 und 2,91 μg , bzw. ein Mittel-
 wert von 0,658 % Lactucin; nach Flächenquadrat:
 3,67 und 3,44 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,781 %
 Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	2,93	Probe	1,555	2,93	Probe	1,555	2,93	Probe
R(P)	69,8	56,9	57,0	67,5	56,4	57,3	68,4	55,2	54,4
R(U)	94,8	88,7	94,5	94,5	88,0	94,8	94,9	88,2	93,9
k/s	,0639	,1560	,1606	,0766	,1603	,1577	,0713	,1739	,1891
H	4,60	6,12	6,90	5,00	6,10	6,90	4,72	6,30	7,48
B _{1/2}	0,50	0,52	0,52	0,50	0,51	0,51	0,51	0,55	0,57
F ²	2,30	3,18	3,59	2,50	3,11	3,52	2,41	3,47	4,26
F ²	5,29	10,13	12,87	6,25	9,68	12,38	5,79	12,01	18,18

Tab. 30: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 1 aus Stengel, Mitte August,
 verblüht, 767,8 mg Milchsaft + 10 ml Aceton =
 719,2 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-
 Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-
 Munk-Gleichung: 2,75, 2,80 und 3,00 μg , bzw. ein
 Mittelwert von 0,396 % Lactucin; nach Flächen-
 quadrat: 2,43, 2,31 und 2,24 μg , bzw. ein Mittel-
 wert von 0,324 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	Probe	2,93	1,555	Probe	2,93	1,555	Probe	2,93
R(P)	67,0	66,5	55,2	67,2	67,0	56,1	69,0	68,0	56,5
R(U)	94,8	80,8	94,5	94,8	81,5	95,2	95,4	82,5	96,3
k/s	,0799	,0616	,1802	,0786	,0603	,1706	,0685	,0477	,1668

Tab. 31: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
Proben: von Pflanze 1 aus Stengel, Ende August, verblüht, 185,4 mg Milchsaft + 1,82 ml Aceton = 934,9 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,35, 1,33 und 1,45 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,148 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	Probe	2,93	1,555	Probe	2,93	1,555	Probe	2,93
R(P)	70,2	82,2	63,0	72,2	84,0	61,8	71,4	82,2	61,2
R(U)	94,9	88,5	94,8	95,2	89,7	96,0	95,5	89,4	95,5
k/s	,0619	,0118	,1073	,0523	,0093	,1173	,0562	,0130	,1219

Tab. 32: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
Proben: von Pflanze 1 aus Wurzel, Ende August, verblüht, 274,51 mg Milchsaft + 4,82 ml Aceton = 542,3 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 0,51, 0,46 und 0,54 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,092 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	Probe	2,93	1,555	Probe	2,93	1,555	Probe	2,93
R(P)	67,8	63,2	57,7	67,6	64,4	57,9	69,4	66,9	59,2
R(U)	94,5	84,4	94,5	94,6	85,6	95,2	96,5	88,4	98,6
k/s	,0749	,0935	,1535	,0761	,0863	,1519	,0669	,0743	,1414

Tab. 33: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
Proben: von Pflanze 4 aus Stengel, Mitte August, verblüht, 785,1 mg Milchsaft + 10 ml Aceton = 744,8 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,92, 1,78 und 1,41 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,236 % Lactucin.

	Bahn					
	1	2	3	4	5	6
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$					
	0,5957	Probe	0,998	0,5957	Probe	0,998
R(P)	76,0	74,2	70,3	76,9	74,9	70,0
R(U)	92,3	90,1	93,3	93,8	90,1	93,7
k/s	0,0347	0,0395	0,0603	0,0327	0,0367	0,0622
H	3,20	3,30	4,52	3,20	3,10	4,60
B _{1/2}	2,24	2,40	2,30	2,20	2,36	2,38
F ²	7,17	7,92	10,49	7,10	7,32	10,95
F	51,4	62,7	120,5	50,5	53,5	119,9

Tab. 34: Lactucinbestimmung im Milchsafte von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 1 aus Stengel, Ende Oktober, verholzt, 27,65 mg Milchsafte + 256,7 μl Aceton = 983,8 μg Milchsafte pro 10 μl acetonische Milchsafte-Lösung (pro Flecke); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 0,67 und 0,65 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,067 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 0,661 und 0,614 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,065 % Lactucin.

	Bahn					
	1	2	3	4	5	6
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$					
	0,5957	Probe	0,998	0,5957	Probe	0,998
R(P)	76,5	74,8	70,2	79,2	74,1	71,9
R(U)	91,8	87,7	93,8	94,0	86,9	94,0
k/s	0,0324	0,0338	0,0613	0,0254	0,0354	0,0530
H	3,00	2,62	4,22	2,82	2,70	4,32
B _{1/2}	2,15	2,20	2,20	2,25	2,14	2,30
F ²	6,45	5,76	9,28	6,35	5,78	9,94
F	41,6	33,2	86,2	40,3	33,4	98,7

Tab. 35: Lactucinbestimmung im Milchsafte von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 1 aus Wurzel, Ende Oktober, verholzt, 40,83 mg Milchsafte + 318,2 μl Aceton = 1153 μg Milchsafte pro 10 μl acetonische Milchsafte-Lösung (pro Flecke); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 0,61 und 0,736 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,058 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 0,521 und 0,549 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,046 % Lactucin.

	Bahn							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
	1,91	2,93	4,03	Probe	Probe	1,91	2,93	4,03
R(P)	66,5	60,5	54,6	66,2	67,2	69,8	61,2	54,2
R(U)	93,0	92,5	93,9	93,0	94,0	93,9	94,0	94,0
k/s	,0818	,1259	,1868	,0837	,0781	,0633	,1211	,1916
H	4,80	6,20	7,40	4,80	4,68	4,32	6,30	7,80
B _{1/2}	0,50	0,55	0,54	0,50	0,50	0,50	0,52	0,52
F ₂	2,40	3,41	4,00	2,40	2,34	2,16	3,28	4,06
	5,75	11,62	16,00	5,75	5,50	4,67	10,70	16,42

Tab. 36: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 2 aus Stengel, Anfang Juli, vor dem Blühen, 226,9 mg Milchsaft + 5 ml Aceton = 436,4 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 2,22 und 2,15 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,502 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 1,91 und 2,06 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,456 % Lactucin.

	Bahn							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
	1,91	2,93	4,03	Probe	Probe	1,91	2,93	4,03
R(P)	72,7	68,4	62,9	81,4	81,6	76,4	71,2	63,4
R(U)	92,4	93,4	94,0	95,4	95,4	95,4	95,2	93,6
k/s	,0482	,0707	,1075	,0202	,0196	,0354	,0570	,1034
H	3,60	4,66	6,02	2,40	2,40	3,60	4,80	5,90
B _{1/2}	0,59	0,61	0,64	0,57	0,54	0,59	0,62	0,62
F ₂	2,12	2,84	3,85	1,37	1,30	2,12	2,98	3,66
	4,51	8,08	14,84	1,87	1,68	4,51	8,86	13,38

Tab. 37: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 2 aus Wurzel, Anfang Juli, vor dem Blühen, 38 mg Milchsaft + 1 ml Aceton = 367,7 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,43 und 1,40 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,386 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 1,36 und 1,22 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,359 % Lactucin.

	Bahn					
	1	2	3	4	5	6
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$					
	0,5957	Probe	0,998	0,5957	Probe	0,998
R(P)	79,2	61,2	71,1	79,4	61,8	72,2
R(U)	95,7	83,0	95,4	95,2	82,7	97,5
k/s	0,0263	0,1056	0,0576	0,0255	0,1000	0,0532
H	3,02	4,70	4,50	3,00	4,60	4,60
B _{1/2}	2,17	2,20	2,50	2,12	2,32	2,26
F ²	6,55	10,34	10,13	6,36	10,67	10,40
	43,0	106,9	102,5	40,5	113,9	108,1

Tab. 38: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 2 aus Stengel, Endes Oktober, verholzt, 20,85 mg Milchsaft + 155,5 μl Aceton = 1199,3 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,60 und 1,67 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,137 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 1,027 und 1,028 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,086 % Lactucin.

	Bahn					
	1	2	3	4	5	6
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$					
	0,5957	Probe	0,998	0,5957	Probe	0,998
R(P)	78,8	68,4	66,8	74,7	64,8	68,6
R(U)	97,8	87,0	95,2	93,6	93,4	95,2
k/s	0,0283	0,0633	0,0813	0,0408	0,0791	0,0707
H	3,40	3,90	5,06	3,50	4,01	4,98
B _{1/2}	2,28	2,39	2,38	2,30	2,30	2,39
F ²	7,75	9,32	12,04	8,05	9,22	11,90
	60,1	86,9	145,0	64,8	85,1	141,7

Tab. 39: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 2 aus Wurzel, Ende Oktober, verholzt, 18,51 mg Milchsaft + 186,8 μl Aceton = 911,4 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 0,860 und 1,105 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,107 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 0,719 und 0,704 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,078 % Lactucin.

	Bahn							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$							
	1,91	2,93	4,03	Probe	Probe	1,91	2,93	4,03
R(P)	71,5	70,6	58,8	59,5	59,2	74,2	64,5	58,9
R(U)	93,4	93,9	93,4	93,6	94,4	95,2	96,0	97,6
k/s	,0545	,0592	,1420	,1356	,1389	,0437	,0969	,1431
H	4,10	4,50	6,74	5,90	6,02	4,00	5,82	7,00
B _{1/2}	0,64	0,66	0,69	0,67	0,62	0,61	0,67	0,70
F ₂	2,62	0,66	4,65	3,95	3,73	2,44	3,90	4,90
F ²	6,88	8,82	21,63	15,63	13,93	5,95	15,21	24,01

Tab. 40: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 3 aus Stengel, Mitte Juli, blühend, 301,70 mg Milchsaft + 5 ml Aceton = 573 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 3,86 und 3,93 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,68 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 3,17 und 2,85 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,525 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	1,555	1,555	Probe	Probe	Probe	2,93	2,93	2,93
R(P)	73,4	71,0	73,0	76,5	77,5	78,6	62,4	63,9	63,1
R(U)	96,2	96,2	96,4	91,5	92,0	93,2	97,8	98,1	97,7
k/s	,0474	,0584	,0492	,0322	,0292	,0266	,1131	,1018	,1076
H	3,94	4,28	3,96	2,80	2,70	2,52	6,42	6,12	6,34
B _{1/2}	0,51	0,54	0,54	0,53	0,50	0,51	0,59	0,58	0,57
F ₂	2,01	2,31	2,14	1,48	1,35	1,29	3,79	3,55	3,61
F ²	4,04	5,34	4,57	2,20	1,82	1,65	14,35	12,60	13,06

Tab. 41: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 3 aus Stengel, Anfang August, nach dem Blühen, 330,6 mg Milchsaft + 10 ml Aceton = 321,3 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,17, 1,10 und 1,03 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,342 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 1,16, 1,10 und 1,07 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,345 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	1,555	1,555	Probe	Probe	Probe	2,93	2,93	2,93
R(P)	73,7	72,2	71,0	64,9	64,6	65,8	64,2	64,6	62,4
R(U)	94,0	93,3	93,4	93,5	93,5	94,6	95,0	95,2	94,9
k/s	,0450	,0511	,0569	,0926	,0947	,0874	,0985	,0958	,1119
H	-	3,80	4,09	5,20	5,30	5,18	5,82	5,90	6,34
B _{1/2}	-	0,50	0,50	0,57	0,58	0,52	0,58	0,55	0,56
F ²	-	1,90	2,05	2,96	3,07	2,69	3,38	3,25	3,55
F	-	3,61	4,18	8,79	9,45	7,24	11,39	10,53	12,61

Tab. 42: Lactucinbestimmung im Milchsafte von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 4 aus Stengel, Mitte Juli, blühend, 269,2 mg Milchsafte + 5 ml Aceton = 514 μg Milchsafte pro 10 μl acetonische Milchsafte-Lösung (pro Flecke); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,17, 1,10 und 1,03 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,537 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 2,44, 2,56 und 2,17 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,465 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	1,555	1,555	Probe	Probe	Probe	2,93	2,93	2,93
R(P)	74,6	74,8	76,4	78,8	78,0	78,6	65,4	64,4	66,0
R(U)	94,8	95,5	95,6	91,6	91,4	91,0	95,5	95,6	96,0
k/s	,0418	,0413	,0355	,0246	,0270	,0246	,0904	,0974	,0868
H	3,70	3,60	3,40	2,50	2,48	2,50	5,52	5,70	5,52
B _{1/2}	0,53	0,59	0,54	0,52	0,54	0,52	0,60	0,59	0,59
F ²	1,96	2,12	1,84	1,30	1,34	1,30	3,31	3,36	3,26
F	3,85	4,51	3,37	1,69	1,79	1,69	10,97	11,31	10,61

Tab. 43: Lactucinbestimmung im Milchsafte von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 4 aus Stengel, Anfang August, nach dem Blühen, 407,2 mg Milchsafte + 10 ml Aceton = 393,1 μg Milchsafte pro 10 μl acetonische Milchsafte-Lösung (pro Flecke); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,09, 1,18 und 1,09 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,285 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 1,11, 1,12 und 1,11 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,282 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	1,555	1,555	Probe	Probe	Probe	2,93	2,93	2,93
R(P)	74,9	74,1	72,9	80,6	80,9	81,9	66,0	66,0	65,8
R(U)	92,2	92,6	92,2	92,2	92,6	94,0	93,9	94,4	94,4
k/s	,0388	,0423	,0471	,0200	,0195	,0181	,0856	,0859	,0872
H	3,10	3,30	3,60	1,98	2,00	2,00	5,40	5,40	5,30
B _{1/2}	0,50	0,52	0,53	0,54	0,52	0,53	0,58	0,53	0,55
F _{1/2}	1,52	1,72	1,91	1,07	1,04	1,06	3,13	2,86	2,92
F ²	2,31	2,95	3,64	1,14	1,08	1,12	9,81	8,19	8,50

Tab. 44: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 5 aus Stengel, Mitte Juli,
 blühend, 239,8 mg Milchsaft + 5 ml Aceton =
 460,2 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-
 Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-
 Munk-Gleichung: 0,84, 0,82 und 0,78 μg , bzw. ein
 Mittelwert von 0,176 % Lactucin; nach Flächenquadrat:
 1,13, 1,11 und 1,12 μg , bzw. ein Mittelwert von
 0,244 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	1,555	1,555	1,555	Probe	Probe	Probe	2,93	2,93	2,93
R(P)	74,2	76,0	76,4	84,9	84,3	84,2	64,0	65,7	63,8
R(U)	94,6	95,2	95,0	94,7	95,1	94,9	94,9	94,7	94,5
k/s	,0434	,0367	,0352	,0119	,0133	,0134	,0998	,0880	,1011
H	3,70	3,60	3,50	1,68	1,78	1,82	5,90	5,50	6,00
B _{1/2}	0,52	0,51	0,52	0,50	0,52	0,51	0,59	0,58	0,51
F _{1/2}	1,92	1,84	1,82	0,84	0,93	0,93	3,48	3,19	3,06
F ²	3,70	3,37	3,31	0,71	0,86	0,86	12,11	10,18	9,36

Tab. 45: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 6 aus Stengel, Mitte Juli,
 blühend, 615,8 mg Milchsaft + 10 ml Aceton =
 584,2 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-
 Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-
 Munk-Gleichung: 0,92, 0,95 und 0,96 μg , bzw. ein
 Mittelwert von 0,161 % Lactucin; nach Flächenquadrat:
 1,01, 1,04 und 1,04 μg , bzw. ein Mittelwert von
 0,176 % Lactucin.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	0,501	Probe1	Probe2	Probe3	0,776	Probe4	Probe5	Probe6	0,998
R(P)	82,4	75,9	68,8	75,2	76,8	77,0	76,9	83,6	73,5
R(U)	95,2	86,6	85,0	88,4	95,0	87,4	86,4	90,9	95,6
k/s	0,176	0,279	0,565	0,333	0,337	0,253	0,240	0,115	0,468
H	2,20	2,44	3,54	2,78	3,28	2,38	2,12	1,40	4,10
B _{1/2}	1,23	1,35	1,40	1,30	1,32	1,22	1,37	1,24	1,35
F ²	2,71	3,29	4,98	3,61	4,33	2,90	2,90	1,74	5,54
F	7,32	10,85	24,75	13,06	18,74	8,43	8,43	3,01	30,64
gef. nach									
k/s in μg	-	0,68	1,165	0,775	-	0,635	0,615	0,400	-
" " %	-	0,127	0,181	0,116	-	0,097	0,103	0,083	-
gef. nach									
F ² in μg	-	0,58	0,865	0,627	-	0,529	0,529	0,409	-
" " %	-	0,109	0,135	0,090	-	0,081	0,089	0,085	-
Einwaage [mg]	-	70,25	56,40	59,35	-	30,50	41,80	49,65	-
Aceton [μl]	-	1258	829	795	-	440	659	1172	-
$\mu\text{g MS}/10\mu\text{l}$ ($\mu\text{g}/\text{Fleck}$)	-	532,3	641,9	700,5	-	653,4	592,2	484,0	-

Tab. 46: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Probe 1,2 und 3: Milchsaft (MS) von Pflanze 7,8 und 9
 aus Stengel; Probe 4,5 und 6: Milchsaft von Pflanze 7,8
 und 9 aus Wurzel; Jahreszeit: Ende August; Zustand:
 verblüht.

	Bahn					
	1	2	3	4	5	6
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$					
	0,5957	Probe	0,998	0,5957	Probe	0,998
R(P)	78,6	71,0	73,8	80,2	70,8	74,0
R(U)	91,9	88,0	94,5	93,4	88,0	94,2
k/s	0,0255	0,0510	0,0449	0,0221	0,0520	0,0439
H	2,40	3,50	3,88	2,60	3,40	3,90
B _{1/2}	2,08	2,10	2,18	2,20	2,20	2,30
F ^{1/2}	4,99	7,35	8,46	5,72	7,48	8,97
F ²	24,92	54,02	71,54	32,72	55,95	80,46

Tab. 47: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 10 aus Stengel, Ende Oktober, verholzt, 20,35 mg Milchsaft + 95 μl Aceton = 1792,8 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 1,13 μg und 1,13 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,063 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 0,85 und 0,78 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,045 % Lactucin.

	Bahn					
	1	2	3	4	5	6
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$					
	0,5957	Probe	0,998	0,5957	Probe	0,998
R(P)	79,4	74,2	72,9	81,6	73,8	75,0
R(U)	91,4	88,0	93,6	95,4	87,7	96,0
k/s	0,0227	0,0367	0,0482	0,0196	0,0379	0,0409
H	2,58	2,82	3,96	2,50	2,90	3,90
B _{1/2}	2,10	2,20	2,33	2,22	2,10	2,25
F ^{1/2}	5,42	6,20	9,23	5,55	6,09	8,78
F ²	29,35	38,49	85,13	30,80	37,09	77,00

Tab. 48: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Proben: von Pflanze 10 aus Wurzel, Ende Oktober, verholzt, 19,42 mg Milchsaft + 98,2 μl Aceton = 1684,4 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 0,81 und 0,94 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,052 % Lactucin; nach Flächenquadrat: 0,66 und 0,65 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,039 % Lactucin.

	Bahn						
	1	2	3	4	5	6	7
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$						
	0,95	Probe1	Probe1	2,09	Probe2	Probe2	2,98
R(P)	79,4	81,2	81,6	67,7	87,6	87,7	64,0
R(U)	92,4	92,2	91,9	92,2	92,4	93,0	93,4
k/s	0,0236	0,0185	0,0171	0,0738	0,0057	0,0060	0,0989
H	2,20	1,74	1,68	4,40	0,62	0,64	5,24
B _{1/2}	0,40	0,43	0,44	0,41	0,45	0,44	0,49
F _{1/2}	0,88	0,75	0,74	1,80	0,28	0,28	2,57
F ²	0,77	0,56	0,55	3,25	0,08	0,08	6,59
gef. nach							
k/s in μg	-	0,80	0,76	-	0,46	0,47	-
" " $\%$	-	0,184		-	0,108		-
gef. nach							
F ² in μg	-	0,78	0,78	-	0,71	0,71	-
" " $\%$	-	0,184		-	0,162		-
Einwaage [mg]	-	219,65		-	226,9		-
+ Aceton [ml]	-	5		-	5		-
$\mu\text{g MS}/10\mu\text{l}$ ($\mu\text{g}/\text{Fleck}$)	-	423		-	436,4		-

Tab. 49: Lactucopikrinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*. Probe 1 und 2: Milchsaft von Pflanze 1 und 2 aus Stengel; Jahreszeit: Anfang Juli; Zustand: vor dem Blühen.

	Bahn								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$								
	0,2	Probe1	Probe2	Probe3	0,343	Probe4	Probe5	Probe6	0,495
R(P)	88,4	74,6	76,0	72,2	84,6	86,4	78,9	84,4	80,2
R(U)	95,2	91,9	92,0	92,9	94,8	93,6	91,6	92,7	94,4
k/s	,0064	,0396	,0344	,0508	,0126	,0085	,0243	,0115	,0227
H	1,20	3,10	2,90	3,72	1,78	1,26	2,42	1,50	2,40
B _{1/2}	1,10	1,08	1,04	1,04	1,14	1,40	1,02	1,11	1,30
F _{1/2}	1,32	3,35	3,02	3,87	2,03	1,76	2,47	1,67	3,12
F ²	1,74	11,21	9,10	14,96	4,12	3,11	6,09	2,77	9,73
gef. nach k/s in μg	-	0,800	0,710	1,000	-	0,238	0,525	0,293	-
" " %	-	0,150	0,036	0,110	-	0,088	0,143	0,061	-
gef. nach F ² in μg	-	0,549	0,470	0,685	-	0,250	0,360	0,238	-
" " %	-	0,103	0,038	0,073	-	0,068	0,098	0,049	-
Einwaage [mg]	-	70,25	56,40	59,35	-	30,50	41,80	49,65	-
+ Aceton [μl]	-	1258	829	795	-	440	659	1172	-
$\mu\text{g MS}/10\mu\text{l}$ ($\mu\text{g}/\text{Fleck}$)	-	532,3	641,9	700,5	-	653,4	592,2	484,0	-

Tab. 50: Lactucopikrinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*.
 Probe 1,2 und 3: Milchsaft von Pflanze 7,8 und 9 aus
 Stengel; Probe 4,5 und 6: Milchsaft von Pflanze 7,8 und
 9 aus Wurzel; Jahreszeit: Ende August; Zustand: verblüht.

	Bahn				
	1	2	3	4	5
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$				
	0,95	2,09	Probe	Probe	2,98
R(P)	80,7	71,8	86,4	86,8	67,2
R(U)	92,4	93,4	93,5	94,4	93,4
k/s	0,0200	0,0531	0,0084	0,0083	0,0777
H	1,80	3,78	1,00	1,10	4,78
B _{1/2}	0,44	0,42	0,46	0,41	0,49
F ₁	0,79	1,59	0,46	0,45	2,34
F ₂	0,63	2,52	0,21	0,20	5,49

Tab. 51: Lactucopikrinbestimmung im Milchsaft von *Lactuca virosa*. Proben: von Pflanze 2 aus Wurzel, Anfang Juli, vor dem Blühen; 38 mg Milchsaft + 1 ml Aceton = 367,7 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung; Lactucopikrin gefunden nach Kubelka-Munk-Gleichung: 0,55 und 0,55 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,15 % Lactucopikrin; nach Flächenquadrat: 0,77 und 0,77 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,209 % Lactucopikrin.

	Bahn					
	1	2	3	4	5	6
	$\mu\text{g}/\text{Fleck}$					
	0,5957	Probe	0,998	0,5957	Probe	0,998
H	3,30	2,07	5,18	3,34	2,18	4,72
B _{1/2}	2,16	2,60	2,30	2,17	2,44	2,30
F ₁	7,13	5,38	11,91	7,25	5,32	10,86
F ₂	50,81	28,97	141,9	52,53	28,29	117,9

Tab. 52: Lactucinbestimmung im Milchsaft von *Cichorium intybus* aus Wurzel, Ende Oktober; 21,87 mg Milchsaft + 205,4 μl Aceton = 975 μg Milchsaft pro 10 μl acetonische Milchsaft-Lösung (pro Fleck); Lactucin gefunden nach Flächenquadrat: 0,455 und 0,445 μg , bzw. ein Mittelwert von 0,046 % Lactucin.

Jahr. zeit	Pfl. Nr.	Pfl. teil	Zustand	Lactucin gef.		Lactucopikrin	gef.
				%	Tab.	%	Tab.
A. Juli	1	St.	v.d.Bl.	0,454	27	0,184	49
" "	"	W.	" " "	0,759	28	-	-
" "	2	St.	" " "	0,456	36	0,162	49
" "	"	W.	" " "	0,359	37	0,209	51
M. Juli	1	St.	blühend	0,781	29	-	-
" "	3	"	"	0,525	40	-	-
" "	4	"	"	0,465	42	-	-
" "	5	"	"	0,244	44	-	-
" "	6	"	"	0,176	45	-	-
E. Aug.	1	St.	verblt.	0,148	31	-	-
" "	"	W.	"	0,092	32	-	-
" "	7	St.	"	0,109	46	0,103	50
" "	"	W.	"	0,081	46	0,068	50
" "	8	St.	"	0,135	46	0,038	50
" "	"	W.	"	0,089	46	0,098	50
" "	9	St.	"	0,090	46	0,073	50
" "	"	W.	"	0,085	46	0,049	50
E. Okt.	1	St.	verhlz.	0,065	34	-	-
" "	"	W.	"	0,046	34	-	-
" "	2	St.	"	0,086	38	-	-
" "	"	W.	"	0,078	39	-	-
" "	10	St.	"	0,045	47	-	-
" "	"	W.	"	0,039	48	-	-

Tab. 53: Gehalt an Lactucin und Lactucopikrin im Milchsaft verschiedener *Lactuca virosa* Pflanzen zu verschiedenen Jahreszeiten. Abkürzungen: A., M., E. = Anfang, Mitte, Ende; St. = Stengel; W. = Wurzel; v. bzw. n.d.Bl. = vor bzw. nach dem Blühen; verblt. = verblüht; verhlz. = verholzt; Tab. = Nr. der Tabelle der Meßdaten.

Jahr. zeit	Pflanzennamen	Pfl. teil	Zustnad	Lactucin	gef.
				%	Tab.
M.Aug.	Cichorium endivia L. var. latifolium Lam. "Grüner Riesen"	St.	v.d.Bl.	0,088	-
	Lactuca sativa convar. sativa var. angustana "Her. Gatersleben"	St.	v.d.Bl.	0,128	-
	Lactuca serriola Torner	St.	v.d.Bl.	0,047	-
E.Okt.	Cichorium intybus L.	W.	verblt.	0,046	52

Tab. 54: Gehalt an Lactucin im Milchsafte verschiedener Kompositen. Abkürzungen: M., E. = Mitte, Ende; St. = Stengel; W. = Wurzel; v.d.Bl. = vor dem Blühen; verblt. = verblt. = verblüht.

Der Lactucopikringehalt ist im Juli zwischen 0,162 und 0,209 % bestimmt worden und steht somit zum Lactucin-Gehalt im Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 4. Ende August nimmt der Lactucopikringehalt bis auf 0,038 % ab.

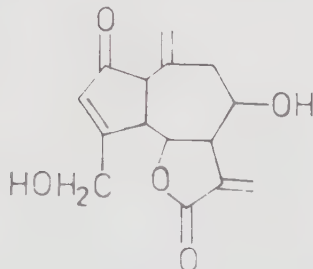
Aus Tabelle 54 geht hervor, daß der Lactucingehalt der übrigen untersuchten Lactuca- und Cichorium-Arten relativ gering ist, zwischen 0,046 und 0,128 %.

2.2. Untersuchungen der photochemischen Reaktion des Lactucins

Vor wenigen Jahren fanden Schenck, Huke und Naumann (41) eine photochemische Reaktion des Lactucins, als sie nach Bestrahlung einer wäßrigen Lactucinlösung mit UV- oder Tageslicht eine Abnahme des Extinktionsmaximums des Lactucins bei 256 nm beobachteten und papierchromatographisch in den bestrahlten Lösungen zwei neue Substanzen nachweisen konnten.

Dabei handelt es sich auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung der UV-, IR- und NMR-Spektren bei der einen Substanz (1. Photoprodukt) um ein Isomeres des Lactucins. Im UV-Spektrum zeigt diese Verbindung ein Extinktionsmaximum von 223 nm der gleichen chromophoren Gruppe des iso-Tetrahydrolactucins (11) entspricht, bei dem nach Hydrierung nur noch eine Doppelbindung im Fünfring verbleibt. Das isomere Tetrahydrolactucin, das eine Doppelbindung im Siebenring aufweist, hat dagegen ein Maximum von 252 nm. Die hypsochrome Verschiebung von 33 nm bei der photochemischen Umwandlung des Lactucins spricht also für eine Aufhebung der in β -Stellung zur Carbonylgruppe befindlichen Doppelbindung im Siebenring. Auch zeigt die -C=C- Bande bei 1610 cm^{-1} dieser Verbindung, so wie die -C=C- Bande bei 1610 cm^{-1} des iso-Tetrahydrolactucins, keine Intensitätserhöhung im Unterschied zum Lactucin und Tetrahydrolactucin. Diese auf eine Umlagerung im Siebenring

hinweisenden Spektren wurden durch NMR-Messungen bestätigt (42). Danach tritt also bei der Photoreaktion eine photochemische Umlagerung auf, bei der am C-10-Atom eine Methylengruppe entsteht. Somit ergibt sich für das Umlagerungsprodukt (III) folgende Struktur:



(III) Photochemisches Umlagerungsprodukt des Lactucins

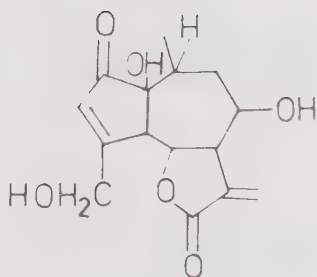
Analoge photochemische Isomerisierungsreaktionen α,β -ungesättigter Ketone sind in der Literatur verschiedentlich beschrieben. So konnten Yang und Jorgenson (43) durch UV-Bestrahlung einer ätherischen Lösung von 5-Methyl-3-hexen-2-on das isomere 5-Methyl-4-hexen-2-on herstellen. Lutz und Mitarb. (44) erhielten 3-Benzoyl-2-methylenpropionsäure durch Bestrahlung von 3-Benzoyl-2-methyl-acrylsäure. Auch konnten Wehrli und Mitarb. (45) am 10α -Testosteron auf photochemischem Wege eine Umlagerung der Doppelbindung in die β,γ -Position erreichen.

Für das 2. photochemische Produkt ergab sich aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung die Summenformel $C_{15}H_{18}O_6$, welche einer Verbindung von Wasser

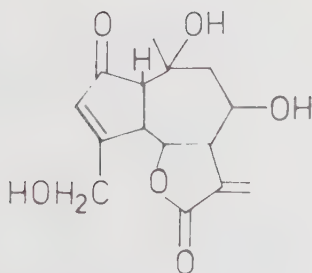
und Lactucin entspricht. Bei der papierchromatographischen Trennung zeigte diese Verbindung einen kleineren R_f -Wert (0,44) als das Lactucin (0,74).

Das UV-Absorptionsmaximum des 2. Photoproduktes ($\lambda_{\max} = 221,5 \text{ nm}$) weist wie das 1. Photoprodukt eine starke hypsochrome Verschiebung gegenüber dem Lactucin und dem Tetrahydrolactucin auf, die auf eine Aufhebung der Doppelbindung im Siebenring hindeutet. Auch das Fehlen der Intensitätserhöhung der -C=C- Bande bei 1622 cm^{-1} im IR-Spektrum im Vergleich zu den IR-Spektren des Lactucins und des Tetrahydrolactucins spricht für die Aufhebung dieser Doppelbindung. Diese Ergebnisse deuten in Verbindung mit dem Molekulargewicht auf eine Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung im Siebenring hin. Dabei bleibt die Frage zunächst offen, ob die Hydroxylgruppe in α - oder β -Stellung zur Carbonylgruppe angelagert wird.

Auch die Rückumwandlung dieses Photoproduktes in das Lactucin durch Wasserabspaltung nach Erhitzen in 50 %iger Essigsäure spricht für die Anlagerung an die Doppelbindung im Siebenring, sie gibt aber ebenfalls keinen Aufschluß über die Stellung der OH-Gruppe, da beide denkbaren Formen (IV) und (V) tertiäre Alkohole darstellen.



IV

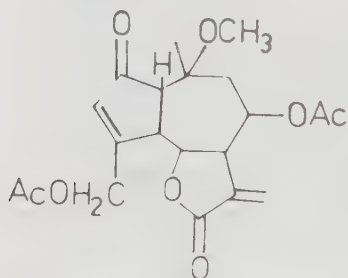


V

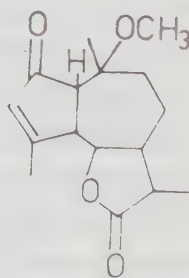
Erst spätere photochemische Untersuchungen von Huke (42) und Rieck (46) mit Diacetyllactucin- und Leukodinlösungen weisen auf eine Hydroxylanlagerung am C-10-Atom hin. Sie isolierten nach UV-Bestrahlung methanolischer Lösungen dieser Verbindungen je eine nichthygroskopische Substanz, die im Massenspektrum die Molpeaks der entsprechenden Methanolanlagerungsprodukte zeigten. Die UV-Spektren dieser Verbindungen zeigten ebenfalls wie die Wasseranlagerungsprodukte eine starke hypsochrome Verschiebung, 32 nm im Vergleich zu dem Diacetyllactucin ($\lambda_{\max} = 252 \text{ nm}$) bzw. 23 nm im Vergleich zu Leukodin ($\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$), so daß auch bei diesen Substanzen in Analogie zum iso-Tetrahydro-lactucin auf eine Aufhebung der Doppelbindung im Siebenring zu schließen ist. Auch die IR-Spektren dieser Photoreaktionsprodukte ließen nur eine -C=C- Bande in α, β -Stellung zur Ketogruppe erkennen (1645 cm^{-1} beim Photoprodukt des Diacetyllactucins und 1645 cm^{-1} beim Photoprodukt des Leukodins), während das Diacetyllactucin und das Leukodin

die Ausgangssubstanzen noch eine weitere Bande bei 1630 bzw. 1625 cm^{-1} zeigen. Schließlich konnte auch durch NMR-Messungen die Lage der Methoxylgruppe am C-10-Atom nachgewiesen werden (42).

Diesen Verbindungen liegen somit folgende Strukturen (VI) und (VII) mit Methoxylgruppen am C-10-Atom zugrunde. Für das Wasseranlagerungsprodukt wird daher die oben diskutierte Struktur (V) angenommen, die am C-10-Atom eine Hydroxylgruppe trägt.



(VI) Methanol-Anlagerungsprodukt
des Diacetyllactucins



(VII) Methanol-An-
lagerungsprodukt
des Leukodins

Anlagerungen von Wasser an $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen durch UV-Bestrahlung sind ebenfalls schon seit längerem bekannt. So konnten Stoermer und Stockmann (47) durch Bestrahlung einer wäßrigen Crotonsäurelösung 3-Hydroxy-buttersäure herstellen. In gleicher Weise erhielten Wang und Mitarb. (48) aus 1,3-Dimethyluracil 6-Hydroxy-1,3-dimethylhydrouracil.

Auch gelang Stoermer und Stockmann auf photochemischem Wege

die Anlagerung von Methanol oder Äthanol an Crotonsäure unter Bildung von 3-Methoxy- bzw. 3-Äthoxy-buttersäure, jedoch führt die Bestrahlung einiger ungesättigten Verbindungen in primären oder sekundären Alkoholen zu neuen Alkoholen. So erhielten Urry und Mitarb. (49) aus 1-Hexen und Äthanol unter UV-Bestrahlung 2-Octanol. Auch William und Bladon (50) konnten auf diesem Wege das entsprechende 16 α -Hydroxyalkyl-Derivat aus 3 β -Acetoxypregna-5,16-dien-20-on durch Bestrahlen in Äthanol bzw. iso-Propanol herstellen.

Aus den obigen Ausführungen ergeben sich nun folgende Fragen:

1. Lagern sich auch höhere Alkohole durch Photoreaktion an das Lactucin an?
2. Entstehen bei der Anlagerung von Alkoholen an das Lactucin Äther oder substituierte Alkohole?
3. Bildet sich bei der photochemischen Reaktion in höheren Alkoholen ein Umlagerungsprodukt?
4. Wie verhalten sich bei der photochemischen Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umlagerung und Anlagerung?
5. Können die Produkte der photochemischen Reaktion mit Hilfe der Remissions-Spektrophotometrie quantitativ bestimmt werden?

2.2.1. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen der Photoreaktionsprodukte des Lactucins

Zur Untersuchung der photochemischen Reaktion des Lactucins wurden 0,02 %ige Lösungen von Lactucin in Wasser, Methanol, Äthanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol und n-Amylalkohol mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner) bis zur Abnahme der Lactucin-Konzentration auf etwa 20 % bestrahlt. Der Abbruch der Photoreaktion zu diesem Zeitpunkt war notwendig, um eine Zersetzung der Photoreaktionsprodukte weitgehend zu verhindern. Die Reaktionslösungen wurden dann zur Trockne eingedampft und die Reaktionsprodukte auf Cellulose- oder Kieselgel-Dünnschichtplatten mit Butylacetat/n-Butanol/Eisessig/Wasser (41) (85:15:40:20) chromatographiert. In Abbildungen 15 und 16 sind die Chromatogramme wiedergegeben. Die R_f -Werte sind in Tabelle 55 zusammengefaßt.

Verbindungen	Träger	UV-bestrahlte Lösungen von Lactucin in						
		H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-C ₃ H ₇ OH	iso-C ₃ H ₇ OH	n-C ₄ H ₉ OH	n-C ₅ H ₁₁ OH
Lactucin	P	0,74	0,74	-	-	-	-	-
	C	0,72	0,72	0,72	0,72	0,68	0,72	0,72
	K	0,48	0,49	0,49	0,49	0,52	0,49	0,50
FP1	P	0,57	0,57	-	-	-	-	-
	C	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
	K	0,41	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
FP2	P	0,44	-	-	-	-	-	-
	C	0,47	0,69	0,79	0,83	0,83	0,88	0,88
	K	0,37	0,46	0,50	0,54	0,56	0,58	0,59

Tab. 55: R_f -Werte der Photoreaktionsprodukte von bestrahlten Lactucin-Lösungen. FP1 = Umlagerungsprodukt; FP2 = Anlagerungsprodukt; C = Cellulose; K = Kieselgel; P = Papier.

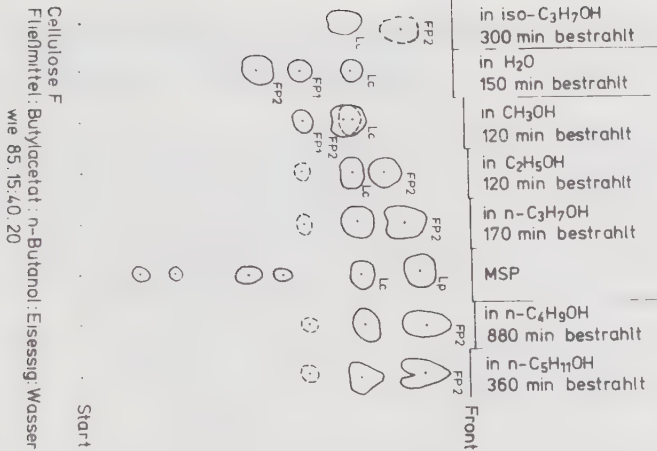


Abb. 15: Dünnschicht-Chromatogramm der Photoreaktions-
produkte des Lactucins auf Cellulose (Merck 5718).

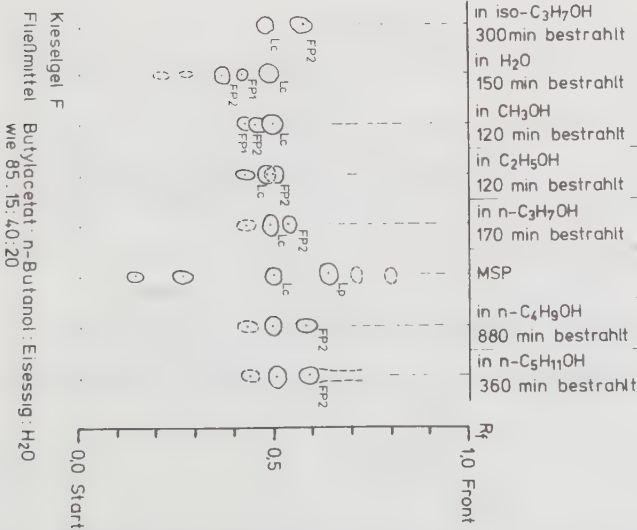


Abb. 16: Dünnschicht-Chromatogramm der Photoreaktions-
produkte des Lactucins auf Kieselgel (Merck 5715).

wie die Abb. 15 und 16 zeigen, tritt bei allen Reaktionslösungen neben dem Lactucin-Fleck jeweils ein weiterer Fleck einer neu entstandenen Verbindung (FP1) mit gleichem R_f -Wert auf. Der R_f -Wert für FP1 beträgt auf Cellulose 0,58 und auf Kieselgel 0,42. Diese auf Celluloseplatte gefundenen R_f -Werte für Lactucin und FP1 stimmt mit früheren papier-chromatographisch erhaltenen R_f -Werten (41) nahezu überein. Es ist daher anzunehmen, daß es sich bei der Substanz FP1 um das bereits (41) beschriebene Umlagerungsprodukt des Lactucins handelt. Weiterhin zeigten die Chromatogramme, daß die Menge des entstandenen Umlagerungsprodukts bei allen Reaktionen von Wasser zum n-Amylalkohol stetig kleiner wird. Ein oder zwei weitere sehr schwach sichtbare Flecken sind Neben- oder Zersetzungsprodukten zuzuordnen.

Neben dem Lactucin- und dem FP1-Fleck tritt jeweils ein weiterer Fleck auf, der auf dem Cellulose-Chromatogramm bei der Reaktion in Wasser einen R_f -Wert von 0,47 und bei der Reaktion in n-Amylalkohol einen R_f -Wert von 0,88 hat. Die R_f -Werte der Photoreaktionsprodukte aus den übrigen Alkoholen liegen zwischen diesen beiden Werten, wobei die R_f -Werte mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole größer werden. Das deutet darauf hin, daß es sich bei diesen Verbindungen um die Anlagerungsprodukte der Alkohole an das Lactucin handelt.

Der Vergleich der Cellulose- und Kieselgel-Chromatogramme zeigte, daß die R_f -Werte auf Kieselgel zwar um etwa ein Drittel kleiner sind als die auf Cellulose, daß sie aber relativ im gleichen Sinn ansteigen. Die Trennschärfe ist auf Kieselgel größer.

2.2.2. Massenspektrometrische Untersuchungen der Photoreaktionsprodukte des Lactucins

Zur Untersuchung der Massenspektren wurden die Photoreaktionsprodukte aus wässrigen und alkoholischen Lösungen des Lactucins im Massenspektrometer CH 7 (Fa. Varian) aufgenommen und in den Abbildungen 17-23 wiedergegeben.

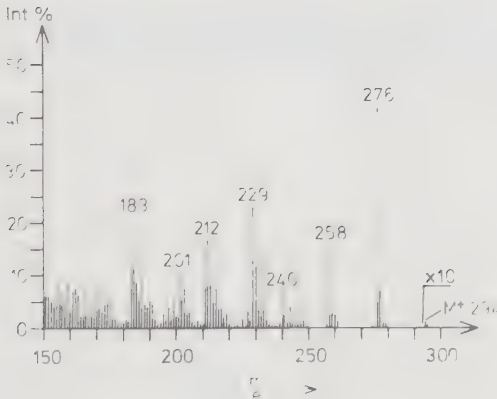


Abb. 17: Massenspektrum der Photoreaktionsprodukte des Lactucins in Wasser.

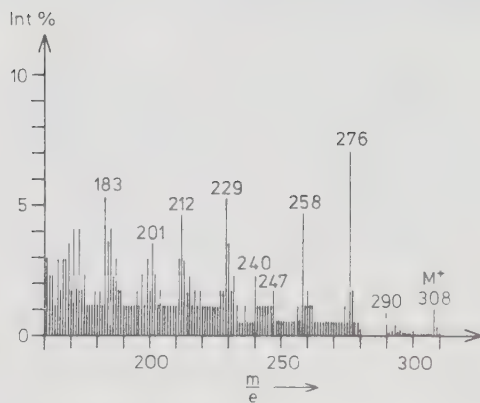


Abb. 18: Massenspektrum der Photoreaktionsprodukte des Lactucins in Methanol.

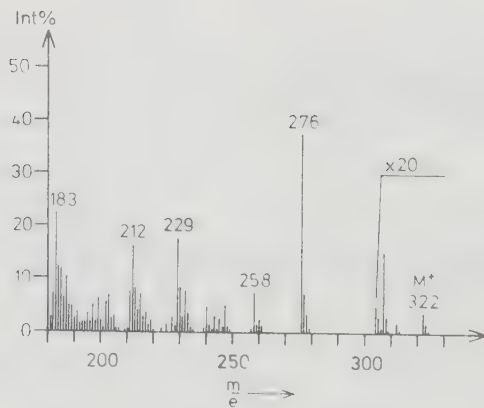


Abb. 19: Massenspektrum der Photoreaktionsprodukte des Lactucins in Äthanol.

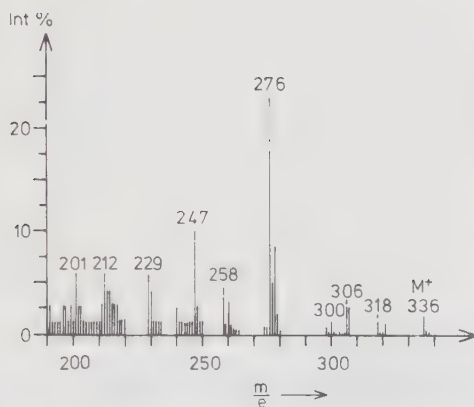


Abb. 20: Massenspektrum der Photoreaktionsprodukte des Lactucins in n-Propanol.

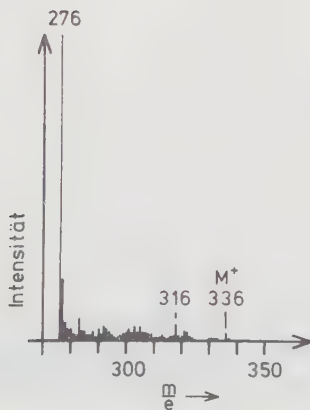


Abb. 21: Massenspektrum der Photoreaktionsprodukte des Lactucins in iso-Propanol.

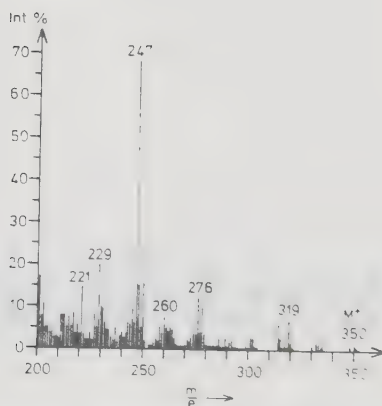


Abb. 22: Massenspektrum der Photoreaktionsprodukte des Lactucins in n-Butanol.

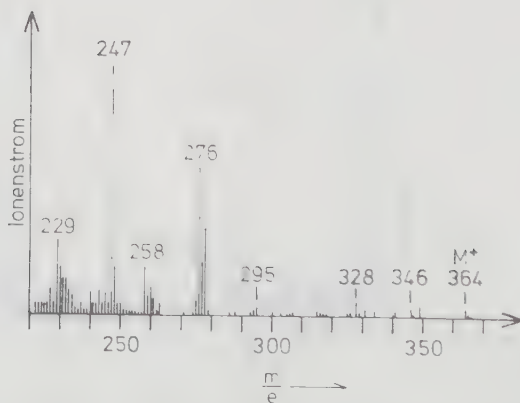


Abb. 23: Massenspektrum der Photoreaktionsprodukte des Lactucins in n-Amylalkohol.

In diesen Spektren sind neben dem Molpeak des Lactucins ($m/e=276$) jeweils die entsprechenden Peaks des Anlagerungsproduktes des Wassers ($m/e=294$), des Methanols ($m/e=308$), des Äthanolis ($m/e=322$), des n-Propanols und des iso-Propanols ($m/e=336$), des n-Butanols ($m/e=350$) und des n-Amylalkohols ($m/e=364$) zu erkennen.

Zur Klärung der Frage, ob es sich bei diesen Anlagerungsverbindungen um neu gebildete Alkohole oder um Äther handelt, wurden die Photoreaktionsprodukte aus n-Propanol mit Deuteriumoxid behandelt. Dabei sollte festgestellt werden, ob neben den im Lactucin ursprünglich vorhandenen zwei Alkoholgruppen durch photochemische Anlagerung eine weitere Hydroxyl-Gruppe in das Molekül eingeführt wurde.

Das Massenspektrum der mit Deuteriumoxid behandelten Reaktionsprodukte ist in Abb. 24 wiedergegeben.

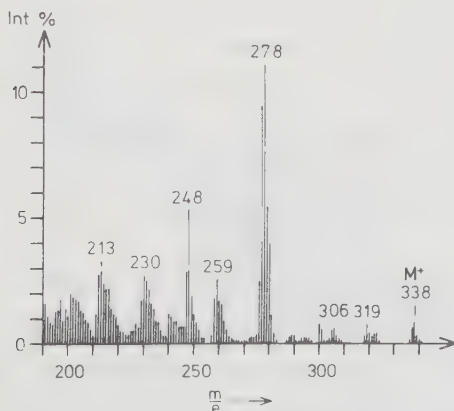


Abb. 24: Massenspektrum der deuterierten Photoreaktionsprodukte des Lactucins in n-Propanol.

Das Spektrum der deuterierten Photoreaktionsprodukte zeigt bei $m/e=278$ und $m/e=338$ die entsprechenden Peaks für das deuterierte Lactucin bzw. dessen Umlagerungsprodukt und für das entsprechend deuterierte Anlagerungsprodukt.

Danach werden sowohl im Lactucin als auch in der Anlagerungsverbindung zwei Protonen durch Deuteriumionen ausgetauscht. Nach Anlagerung von Alkoholen an das Lactucin tritt im Anlagerungsprodukt also keine dritte Hydroxyl-Gruppe auf. Eine Photoreaktion unter Ätherbildung ist demnach anzunehmen (siehe Formelschema auf S. 92).

2.2.3. Spektrophotometrische Verfolgung der Bildung der Photoreaktionsprodukte des Lactucins

Zur zeitlichen Bestimmung der Abnahme des Lactucins unter UV-Bestrahlung bei der Photoreaktion des Lactucins und zur zeitlichen Verfolgung der Bildung der Photoreaktionsprodukte des Lactucins wurden $3,2 \times 10^{-5}$ M wäßrige und alkoholische Lactucinlösung mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner) bestrahlt und die Extinktion im Bereich von 300 - 200 nm in Abständen von 1 oder mehreren Minuten aufgenommen.

Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 25-31 wiedergegeben. Die erhaltenen Extinktionswerte des Lactucins bei 256 nm sind in Abhängigkeit von der Zeit in Tabelle 56 wiedergegeben. Für die Photoreaktion von Wasser zeigt Abb. 32 die Abhängigkeit des Logarithmus der Extinktionsmaxima, $E'_{\max}$, und deren Wellenlängen, $\lambda_{\max}$, des Lactucins und deren Photoprodukte, $E'_{\max}$ bzw. $\lambda'_{\max}$, der Quotient, $E'_{\max}/E_{\max}$, die

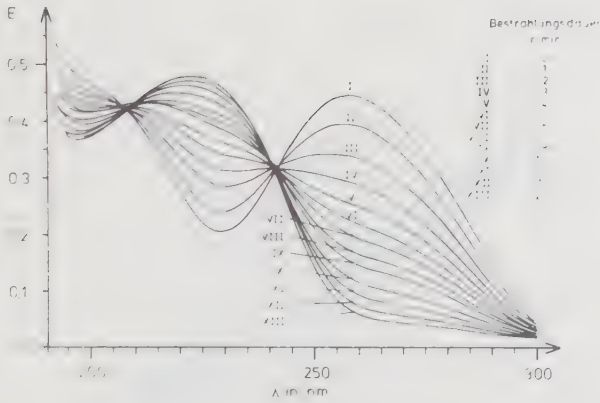


Abb. 25: Spektrophotometrische Verfolgung der Photoreaktion des Lactucins in Wasser.

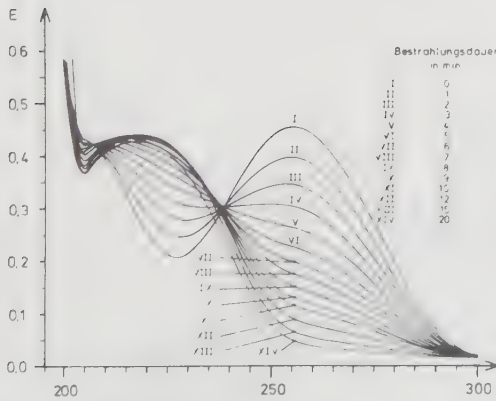


Abb. 26: Spektrophotometrische Verfolgung der Photoreaktion des Lactucins in Methanol.

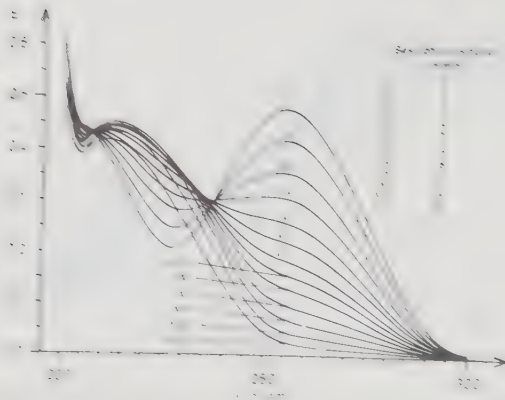


Abb. 27: Spektrophotometrische Verfolgung der Photoreaktion des Lactucins in Äthanol.

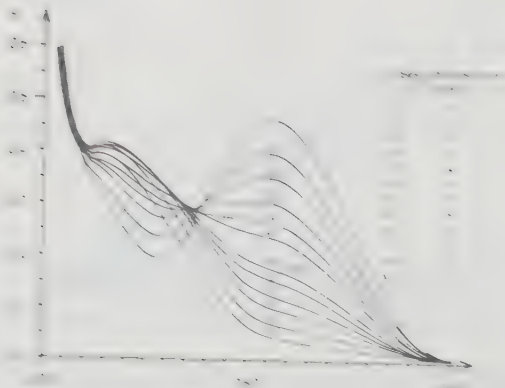


Abb. 28: Spektrophotometrische Verfolgung der Photoreaktion des Lactucins in n-Propanol.

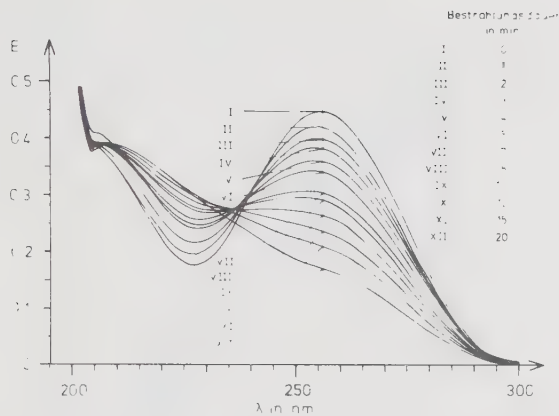


Abb. 29: Spektrophotometrische Verfolgung der Photoreaktion des Lactucins in iso-Propanol.

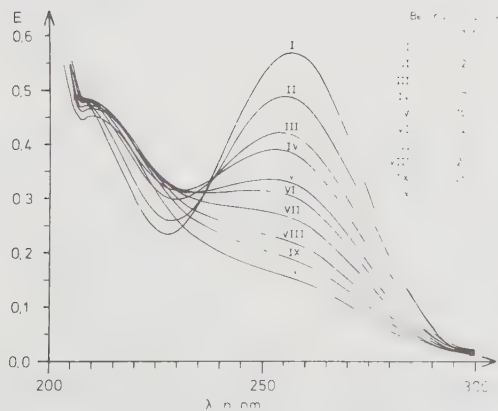


Abb. 30: Spektrophotometrische Verfolgung der Photoreaktion des Lactucins in n-Butanol.

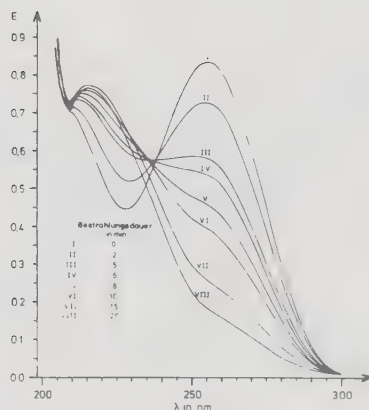
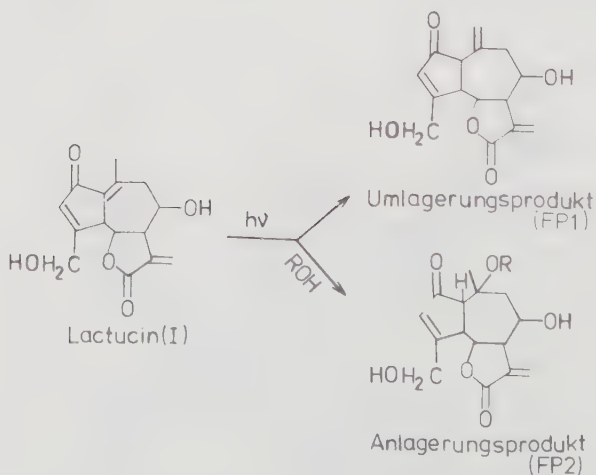


Abb. 31: Spektrophotometrische Verfolgung der Photoreaktion des Lactucins in n-Amyloalcohol.



R: H-, CH₃-, C₂H₅-, n-u.i-C₃H₇-, n-C₄H₉-, n-C₅H₁₁-.

Photoreaktionen des Lactucins

aus den Halbwertszeiten errechneten Geschwindigkeitskonstanten für die photochemische Umsetzung des Lactucins sowie die Reaktionszeiten, $t'_{\max}$, angegeben, bei denen die Extinktion infolge Zersetzung von Photoreaktionsprodukten wieder abnimmt.

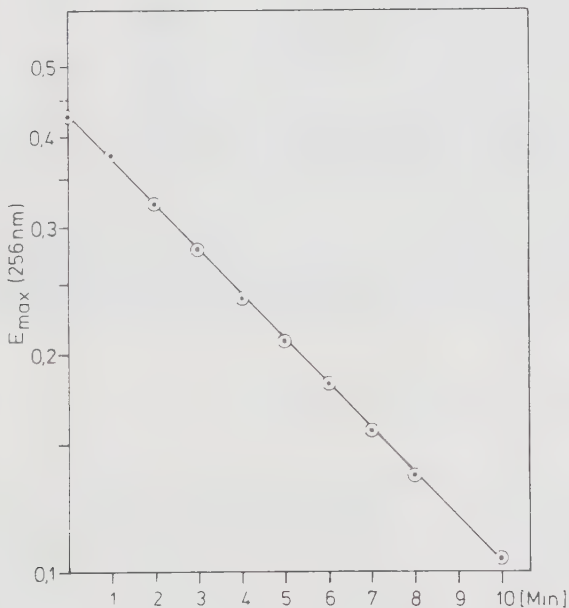


Abb. 32: Graphische Darstellung des Logarithmus der Extinktion einer $3,2 \times 10^{-5}$ M Lactucin-Lösung in Wasser in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

Zeit [min]	Extinktion						
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-C ₃ H ₇ OH	i-C ₃ H ₇ OH	n-C ₄ H ₉ OH	n-C ₅ H ₁₁ OH
0	0,428	0,435	0,460	0,441	0,428	0,539	0,837
1	0,377	0,378	0,399	0,377	0,400	-	-
2	0,321	0,328	0,337	0,329	0,379	0,458	0,730
3	0,275	0,285	0,288	0,282	0,361	-	-
4	0,237	0,244	0,241	0,242	0,339	-	-
5	0,207	0,209	0,201	0,216	0,320	0,389	0,585
6	0,182	0,180	0,167	-	-	-	0,541
7	0,157	0,159	0,139	0,157	0,285	0,355	-
8	0,136	0,133	0,112	0,135	0,271	-	0,462
9	-	0,113	-	-	-	-	-
10	0,104	0,098	0,079	0,105	0,246	0,300	0,397
12	0,083	0,071	0,052	0,081	0,218	0,276	-
15	0,067	0,048	0,029	0,050	0,190	0,237	-

Tab. 56: Aus den Spektren (Abb. 25 bis 31) erhaltene Extinktionen bei 256 nm für $3,2 \times 10^{-5}$ M Lactucinlösungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

Lösungs- mittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_{\max}$	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_{\max}$	$\frac{E'_{\max}}{E_{\max}}$	$t'_{\max}$ [min]	k_1 [min ⁻¹]
H ₂ O	256	0,43	222	0,465	1,08	20	0,141
CH ₃ OH	255	0,455	219	0,442	0,971	15	0,149
C ₂ H ₅ OH	254,5	0,479	213	0,45	0,938	10	0,156
n-C ₃ H ₇ OH	255	0,46	215	0,415	0,901	12	0,144
i-C ₃ H ₇ OH	255,5	0,448	209	0,39	0,87	20	0,057
n-C ₄ H ₉ OH	256	0,57	209	0,482	0,844	10	0,049
n-C ₅ H ₁₁ OH	255	0,838	215	0,775	0,925	15	0,075

Tab. 57: Meßgrößen und errechnete Werte der spektrophotometrischen Verfolgung wäßriger und alkoholischer Lactucinlösungen unter UV-Bestrahlung (siehe Abb. 25-32).

Die Abb. 25-31 und die Tabellen 56 und 57 lassen folgende Aussagen zu:

- 1.) In allen untersuchten Reaktionslösungen nimmt bei der Photoreaktion die Extinktion des Lactucins mit der Bestrahlungszeit ab.
- 2.) Die Abnahme der Extinktion des Lactucins verläuft in Wasser und in primären Alkoholen bis zu etwa zwei Halbwertszeiten nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung; bei der Reaktion in iso-Propanol tritt schon vor Erreichen einer Halbwertszeit eine Abweichung vom Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung auf.

- 3.) Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen im Wasser, Methanol, Äthanol, n-Propanol sind nahezu gleich (zwischen $0,141$ und $0,156 \text{ sec}^{-1}$). In n-Butanol, n-Amylalkohol und iso-Propanol betragen die Geschwindigkeitskonstanten nur noch etwa die Hälfte ($0,049$, $0,075$ und $0,057 \text{ sec}^{-1}$).
- 4.) Das bei der Photoreaktion beobachtete Extinktionsmaximum, ϵ_{max} , liegt unterhalb von 222 nm . Es nimmt in alkoholischen Lösungen nach einer bestimmten Bestrahlungszeit, t'_{max} , wieder ab.
- 5.) Die nach verschiedenen Bestrahlungszeiten aufgenommenen Spektren schneiden sich nicht in einem isosbestischen Punkt.
- 6.) Mit steigender Kettenlänge der bei der Photoreaktion eingesetzten Alkohole werden die Extinktionsmaxima der Photoreaktionsprodukte hypsochrom verschoben.
- 7.) Der Quotient, $E'_{\text{max}} / E_{\text{max}}$, als Maß für die Konzentrationen und die molaren Extinktionskoeffizienten der Photoreaktionsprodukte, nimmt mit steigender Kettenlänge der eingesetzten Alkohole ab.

Die Abnahme des Lactucins bei der Photoreaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung kann durch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Lichtanregung des Lactucins erklärt werden. Bei der Umlagerungsreaktion müßte sich das lichtangeregte Lactucin dann direkt in das Umlagerungsprodukt umwandeln, bei der Anlagerungsreaktion reagiert der Alkohol mit dem angeregten Lactucin. Der im Überschuß vorhandene Alkohol geht dabei nicht bestimmend in das beobachtete Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ein.

Daß sich die Spektren nicht in einem isosbestischen Punkt schneiden, erklärt sich aus der Verschiedenheit der Wellenlängen der Extinktionsmaxima für die einzelnen Photoreaktionsprodukte. Bei Wasser sind die Bedingungen für das Auftreten eines isosbestischen Punktes noch am ehesten erfüllt, da die Maxima für das Umlagerungsprodukt ($\lambda_{\max} = 223 \text{ nm}$) und für das Anlagerungsprodukt ($\lambda_{\max} = 221,5 \text{ nm}$) sehr nahe beieinander liegen. Das stärkere Abweichen vom isosbestischen Punkt mit fortschreitender Reaktion wird durch die Zersetzung der Photoreaktionsprodukte hervorgerufen, die sich auch in einer Abnahme der Extinktionsmaxima der Photoreaktionsprodukte nach einer bestimmten Bestrahlungszeit ($t'_{\max}$) zeigt.

Da das photochemische Umlagerungsprodukt des Lactucins mit einem Extinktionsmaximum bei 223 nm bereits in allen Reaktionslösungen dünnschichtchromatographisch nachgewiesen wurde und die beobachteten neuen Extinktionsmaxima unterhalb von 222 nm liegen, müssen die gebildeten Anlagerungsprodukte unterhalb dieser Wellenlänge ihr Extinktionsmaximum haben. Eine solche hypsochrome Verschiebung konnten auch Barton und Mitarb. (11) bei der Überführung des Lactucins in das iso-Tetrahydrolactucin ($\lambda_{\max} = 227 \text{ nm}$) beobachten, bei dem die Doppelbindung im Siebenring hydriert ist, während das Tetrahydrolactucin mit einer Doppelbindung im Siebenring bei 252 nm absorbiert. Da Rieck (46) auf photochemischem Wege eine Methoxylgruppe an das C-10-Atom des Diacetyllactucin und an das Leukodin anlagern konnte und dabei auch eine hypsochrome Verschiebung gegenüber der Ausgangsverbindung

beobachtete (Diacetyllactucin: $\lambda_{\max} = 220 \text{ nm}$, Leukodin: $\lambda_{\max} = 221 \text{ nm}$), ist anzunehmen, daß die Anlagerung der Alkohole am C-10-Atom des Siebenringes des Lactucins erfolgt.

Die hypsochrome Verschiebung des Extinktionsmaximums der Photoreaktionsprodukte von 222 nm bei der Reaktion in Wasser auf 218 nm in Methanol deutet darauf hin, daß das Methanol-Anlagerungsprodukt bei einer kürzeren Wellenlänge absorbiert als das Wasseranlagerungsprodukt.

Das bei 215 nm liegende Extinktionsmaximum der Photoreaktionsprodukte bei der Reaktion in n-Propanol und bei 200 nm im n-Butanol läßt jedoch eher auf eine Verringerung des Anteils des bei größerer Wellenlänge absorbierenden Umlagerungsproduktes schließen. Eine Verlängerung der angelagerten Seitenkette um eine Methylengruppe wurde keinen so starken Einfluß auf die hypsochrome Verschiebung des Extinktionsmaximums haben.

Auf eine Abnahme der Bildung des Umlagerungsproduktes mit steigender Kettenlänge der eingesetzten Alkohole weist auch ein Vergleich der Quotienten $E'_{\max} / E_{\max}$ hin. Dieser Quotient nimmt von 1,08 für die Reaktion in Wasser bis auf 0,844 bei der Reaktion in n-Butanol ab. Da der molare Extinktionsquotient des Umlagerungsproduktes ($\epsilon_{\max} = 17550$) größer als der Extinktionskoeffizient des Wasseranlagerungsproduktes ist ($\epsilon_{\max} = 14350$) und da bei einer Verlängerung der alkoholischen Seitenkette nicht mit einer wesentlichen Verrin-

gerung des molaren Extinktionsquotienten der jeweiligen Anlagerungsprodukte zu rechnen ist, ist die beobachtete Abnahme des Quotienten, $E'_{\max} / E_{\max}$, als eine Folge der Verminderung der Bildung an Umlagerungsprodukten mit steigender Kettenlänge anzusehen.

Nur für die Reaktion in Wasser läßt sich aus den erhaltenen UV-Spektren das Verhältnis der molaren Konzentrationen von Umlagerungsprodukt zu Anlagerungsprodukt unter der vereinfachten Annahme berechnen, daß die molaren Extinktionskoeffizienten des Umlagerungsproduktes ($\epsilon_{FP1} = 17550$) und des Anlagerungsproduktes ($\epsilon_{FP2} = 14350$) (41) unter Einbeziehung der Konzentrationen das gemessene Extinktionsmaximum, $E'_{\max} = 0,465$, ergeben.

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz gilt für $E'_{\max} = (\epsilon_{FP1} \cdot c_{FP1} + \epsilon_{FP2} \cdot c_{FP2} + \epsilon_{Lc(222)} \cdot c_{Rest-Lc}) \cdot d$

Der molare Extinktionskoeffizient des Lactucins bei 222 nm, $\epsilon_{Lc(222)}$ wurde mit 7500 errechnet. Da die Summe der jeweils vorhandenen Konzentrationen an Umlagerungsprodukt, c_{FP1} , Anlagerungsprodukt, c_{FP2} , und an nicht umgesetzten Lactucin, $c_{Rest-Lc}$, gleich der Anfangskonzentration an Lactucin, $c_0 = 3,14 \times 10^{-5}$ M, sein muß (unter Nichtberücksichtigung von Zersetzungs- und Nebenreaktionen), und $c_{Rest-Lc} = c_0 \cdot e^{-kt}$ beträgt, ergibt sich für die Abnahme des Lactucins bei einer Geschwindigkeitskonstanten von $0,141 \text{ min}^{-1}$ und bei einer Reaktionszeit von 20 min ein Wert von $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. Daraus ergibt sich für $c_{FP1} = 0,88 \times 10^{-5}$ M und für $c_{FP2} = 2,08 \times 10^{-5}$ M. Es werden also 29,6 % Umlagerungsprodukt

und 70,4 % Wasseranlagerungsprodukt gebildet.

Für die Photoreaktion in Alkoholen ist jedoch eine solche Berechnung ohne genaue Kenntnis der Extinktionsmaxima und der molaren Extinktionskoeffizienten der Photoreaktionsprodukte nicht möglich.

2.2.4. Chromatogramm-spektrophotometrische Bestimmungen der Photoreaktionsprodukte des Lactucins

Zur quantitativen Bestimmung der bei der Photoreaktion des Lactucins in Wasser und in alkoholischen Lösungen entstandenen Umlagerungs- und Anlagerungsprodukte wurden 0,01 %ige Lactucin-Lösungen bis zur Umsetzung von 60 % Lactucin mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner) bestrahlt. Zur weitgehenden Vermeidung von Neben- und Zersetzungsreaktionen wurde dieser prozentuale Umsatz an Lactucin gewählt. Aus gleichen Gründen wurde die iso-propanolische Lösung nur bis zu einer Umsetzung von 40 % Lactucin bestrahlt.

Die in Abhängigkeit von der Zeit gemessenen Extinktionen sind in Tabelle 58 wiedergegeben.

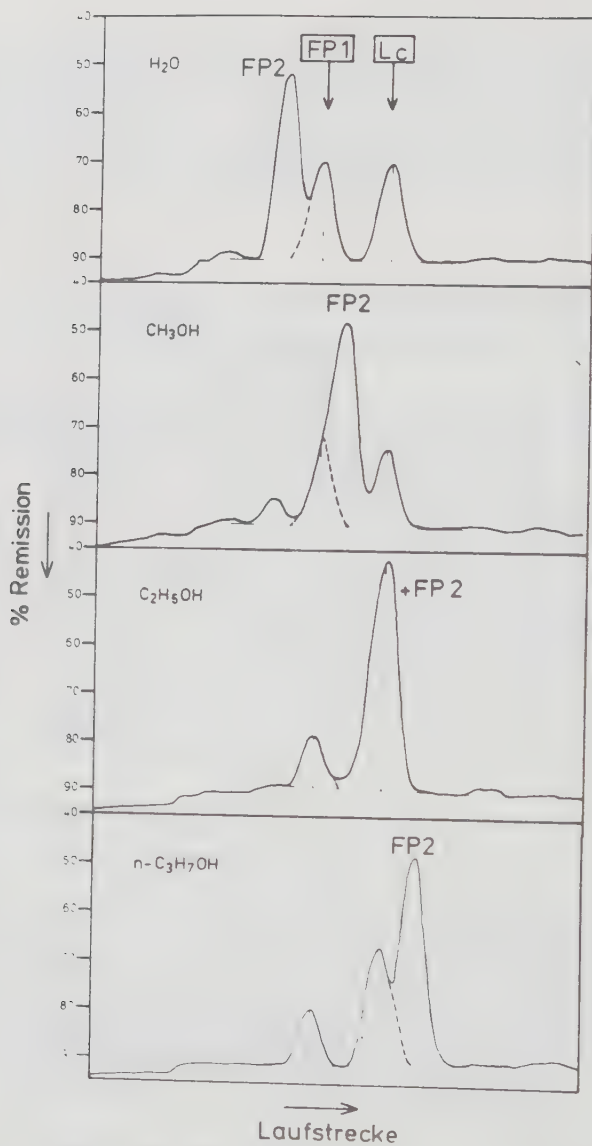
Zur Bestimmung der Photoreaktionsprodukte wurden nun die Reaktionslösungen zur Trockne eingedampft und der Rückstand auf einer Kieselgel-Dünnschichtplatte chromatographiert und mit dem Zeiss-Chromatogramm-Spektrophotometer PMQ II bei 226 nm vermessen.

Die Remissionsortskurven sind in Abb. 33 und 34 wiedergegeben und die aus den umschriebenen Flächen ermittelten Höhen

und Halbwertsbreiten sowie die daraus errechneten Flächen für das Umlagerungsprodukt (FP1) und die entsprechenden Anlagerungsprodukte (FP2) mit den zugehörigen R_f -Werten sind in Tabelle 59 zusammengestellt.

Zeit [min]	Extinktion						
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-C ₃ H ₇ OH	i-C ₃ H ₇ OH	n-C ₄ H ₉ OH	n-C ₅ H ₁₁ OH
0	-	0,473	0,484	0,521	0,511	0,481	0,485
2	0,411	0,418	0,431	0,436	-	-	-
3	-	-	-	-	0,449	0,397	0,406
4	0,348	0,364	0,372	0,380	-	-	-
6	0,312	0,320	0,324	0,330	0,405	0,302	0,355
8	0,258	0,275	0,275	0,293	-	-	-
9	-	-	-	-	0,378	0,272	0,313
12	0,185	-	0,194	0,211	-	0,212	0,255
14	-	0,155	-	-	-	0,176	-
15	-	-	-	-	0,325	-	0,211
17	-	-	-	-	-	-	0,175
20	-	-	-	-	0,301	-	-
25	-	-	-	-	0,255	-	-
% Lactucin bestrh.	61	67	60	59	41	63	64

Tab. 58: Extinktionen 0,001 %iger Lactucinlösungen bei 256 nm bestrahlt bis zu einer Umsetzung von etwa 60 % Lactucin (Schichtdicke = 1 cm).



Tab. 33: Remissionsortskurven der Photoreaktionsprodukte des Lactucins.

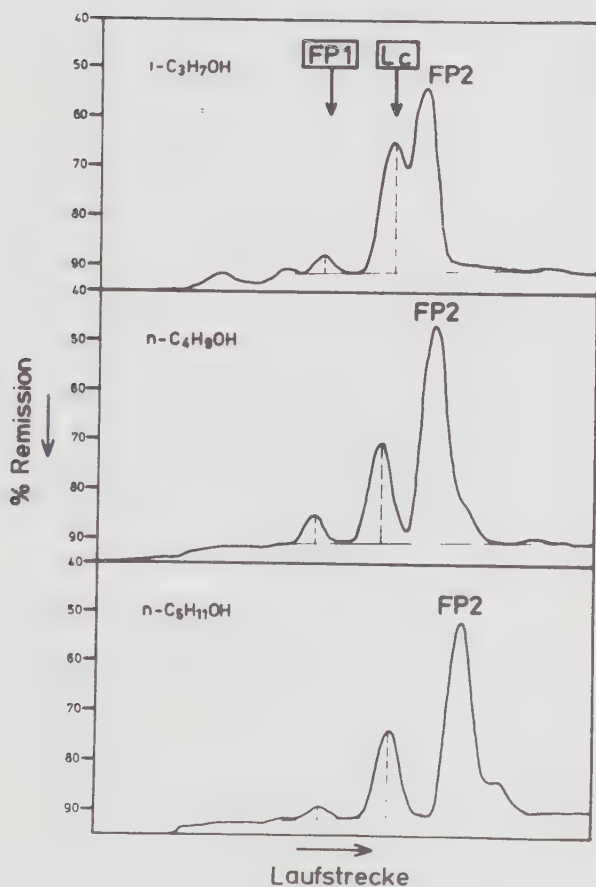


Abb. 34: Remissionsortskurven der Photoreaktionsprodukte des Lactucins.

Lösungs- mittel	FP 1				FP 2			
	R_f	H [cm]	$B_{1/2}$ [cm]	F [cm ²]	R_f	H [cm]	$B_{1/2}$ [cm]	F [cm ²]
H ₂ O	0,42	4	0,98	3,9	0,38	7,6	1,1	8,4
CH ₃ OH	0,42	3	0,93	2,8	0,45	8,5	1,28	10,5
C ₂ H ₅ OH	0,44	2,15	1,07	2,3	0,52	9,4	1,3	7,8
n-C ₃ H ₇ OH	0,44	2,0	1,05	2,1	0,56	8,4	1,05	8,8
i-C ₃ H ₇ OH	0,43	0,8	0,81	0,65	0,54	7,5	1,0	7,5
n-C ₄ H ₉ OH	0,42	1,18	0,89	1,05	0,56	8,8	1,15	10,1
n-C ₅ H ₁₁ OH	0,43	0,55	1,00	0,55	0,60	7,2	1,18	9,2

Tab. 59: R_f -Werte, Höhen, Halbwertsbreiten und Flächen aus chromatogramm-spektrophotometrisch aufgenommenen Remissionsortskurven für das Umlagerungsprodukt (FP1) und die Anlagerungsprodukte (FP2) aus 10,8 µg bestrahlten Lactucin.

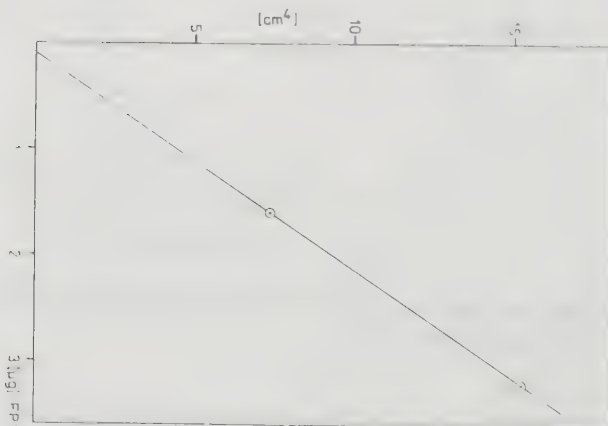


Abb. 35: Aus den Remissionsortskurven ermittelte Eichgerade des Umlagerungsproduktes.

Wie die Abb. 33 und 34 und Tabelle 59 zeigen, nehmen in allen Lösungen die ermittelten Flächen der gebildeten Mengen an Umlagerungsprodukt (FP1, R_f -Wert: 0,42 - 0,44) von 3,9 cm² in Wasser auf 0,55 cm² in n-Amylalkohol ständig ab. Die R_f -Werte der Anlagerungsprodukte steigen von 0,38 bei der Reaktion in Wasser bis auf 0,6 bei der Reaktion in n-Amylalkohol an. Die errechneten Flächen liegen im Bereich von 7,5 bis 10,5 cm².

Diese Ergebnisse stützen die schon aus den spektrophotometrischen Untersuchungen abgeleiteten Annahmen, daß die Menge des bei der Photoreaktion entstandenen Umlagerungsproduktes mit ansteigender Kettenlänge der reagierenden Alkohole abnimmt und die Mengen der jeweiligen Anlagerungsprodukte mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole größer werden.

Aus den so ermittelten Flächenquadraten des in verschiedenen Alkoholen entstandenen Umlagerungsproduktes kann nun in einfacher Weise die prozentuale Menge des entstandenen Umlagerungsproduktes in alkoholischen Lösungen bestimmt werden, in dem die aus den UV-Spektren berechnete Menge des Umlagerungsproduktes (29,6 %) der Photoreaktion in Wasser zugrunde gelegt wird. Hierzu wurde eine Eichgerade aufgestellt, wobei die aus den Remissionsortskurven berechneten Flächenquadrate des Umlagerungsproduktes gegen die entstandenen Mengen des Umlagerungsproduktes (FP1) in Wasser aufgetragen wurden, wie aus Abb. 35 zu erkennen ist. Die bei der Photoreaktion in verschiedenen Alkoholen entstandenen Mengen an Umlagerungsprodukt ließen sich direkt über die ermittelten

Flächenquadrate ablesen. In Tabelle 60 sind die Flächenquadrate des Umlagerungsproduktes der Photoreaktion in Wasser und in Alkoholen zusammengestellt.

Wie Tabelle 60 zeigt, nimmt die Menge des Umlagerungsproduktes bei der Photoreaktion von 29,6 % in Wasser auf 16,4 % in Methanol, 10,2 % in Äthanol und 9,2 % in n-Propanol ab. In n-Butanol und in n-Amylalkohol bildet sich nur noch 3,4 bzw. 1,6 %, in iso-Propanol 2,9 % Umlagerungsprodukt.

Lösungs- mittel	5,4 µg bestrahltes Lactucin					10,8 µg bestrahl- tes Lactucin			
	H [cm]	B _{1/2} [cm]	F ² [cm ⁴]	µg FP1	%FP1	F ² [cm ⁴]	µg FP1	%FP1	%FP1
H ₂ O	2,05	1,35	7,3	1,6	29,6	15,2	3,20	29,6	29,6
CH ₃ OH	1,5	1,33	4,0	0,92	17,0	7,8	1,70	15,7	16,4
C ₂ H ₅ OH	1,11	1,31	2,1	0,52	9,5	5,3	1,18	10,9	10,2
n-C ₃ H ₇ OH	1,25	1,11	1,92	0,50	9,2	4,4	1,00	9,2	9,2
i-C ₃ H ₇ OH	0,4	1,11	0,2	0,12	3,4	0,42	0,17	2,3	2,9
n-C ₄ H ₉ OH	0,62	1,18	0,52	0,20	3,7	1,1	0,32	3,0	3,4
n-C ₅ H ₁₁ OH	0,35	1,0	0,15	0,10	1,9	0,30	0,14	1,3	1,6

Tab. 60: Meßergebnisse aus den Remissionsortskurven der Photoreaktionsprodukte.

Aus diesen ermittelten prozentualen Mengen des in verschiedenen Reaktionsmedien entstandenen Umlagerungsproduktes der Photoreaktion und aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Gesamtphotoreaktion, k_{exp} , konnten nun auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umlagerungs- und Anlagerungsreaktion, k_{FP1} und k_{FP2} , berechnet werden, da für die angenommenen parallel verlaufenden Umsetzungen die Beziehungen

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{FP1}} + k_{\text{FP2}}$$

und

$$\frac{k_{\text{FP1}}}{k_{\text{FP2}}} = \frac{\% \text{FP1}}{100 - \% \text{FP1}}$$

gelten müßten (51). Die Neben- und Zersetzungsreaktionen wurden als unerheblich betrachtet und nicht berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskonstanten, k_{exp} , wurden durch logarithmische Auftragung der in Tabelle 57 wiedergegebenen Extinktionen der bestrahlten Lactucinlösungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit in gleicher Weise ermittelt, wie bereits bei den spektrophotometrischen Messungen beschrieben wurde (s. Abb. 32).

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtphotoreaktion, k_{exp} , und die Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerungs- und Anlagerungsreaktion, k_{FP1} und k_{FP2} , sind zusammen mit den Dielektrizitätskonstanten, DK, der reagierenden Lösungsmittel in Tabelle 61 zusammengestellt.

Lösungs- mittel	k_{exp} [min ⁻¹]	k_{FP1} [min ⁻¹]	k_{FP2} [min ⁻¹]	DK (25°)
H ₂ O	0,073	0,0216	0,0514	78,5
CH ₃ OH	0,065	0,0107	0,0543	32,6
C ₂ H ₅ OH	0,067	0,0068	0,0602	24,3
n-C ₃ H ₇ OH	0,071	0,0065	0,0645	20,1
i-C ₃ H ₇ OH	0,028	0,0008	0,0272	18,3
n-C ₄ H ₉ OH	0,063	0,0020	0,0610	17,1
n-C ₅ H ₁₁ OH	0,052	0,0008	0,0512	13,9

Tab. 61: Vergleich der experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Photoreaktionsprodukte des Lactucins.

Wie die Tabelle 61 zeigt, liegen die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtphotoreaktion des Lactucins in Wasser, Methanol und n-Propanol in dem engen Bereich von 0,073 und 0,065 min⁻¹. In n-Butanol, n-Amylalkohol und iso-Propanol betragen die Geschwindigkeitskonstanten nur noch 0,063, 0,052 und 0,028 min⁻¹.

Die Geschwindigkeitskonstante der Anlagerungsreaktion, k_{FP2} , beträgt in Wasser 0,0514 min⁻¹. In Methanol, Äthanol und n-Propanol erfolgt dann ein geringer Anstieg dieser Konstanten auf 0,0543, 0,0602 bzw. 0,0645 min⁻¹. In n-Butanol, n-Amylalkohol und iso-Propanol nehmen dann die Konstanten auf 0,061, 0,0512 bzw. 0,0272 min⁻¹ ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umlagerungsreak-

tion in Wasser, k_{PP1} , beträgt $0,0216 \text{ min}^{-1}$. Bei den Umsetzungen in primären Alkoholen sinkt die Konstante bis auf $0,0008 \text{ min}^{-1}$ in n-Amylalkohol ab. Die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungsreaktion in Wasser, Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol und n-Amylalkohol verhalten sich wie $27 : 13,4 : 8,5 : 8,1 : 2,5 : 1$. In iso-Propanol verläuft die Umlagerungsreaktion gleich schnell wie in n-Amylalkohol.

Wie aus Tabelle 61 zu erkennen ist, nehmen die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungsreaktion mit ansteigender Kettenlänge der Alkohole gleichsinnig mit den Größen der Dielektrizitätskonstanten der Alkohole ab. Daneben scheinen aber auch sterische Einflüsse des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit zu bestehen, da die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung in iso-Propanol, das eine Dielektrizitätskonstanten von 18,3 hat, nur $0,0008 \text{ min}^{-1}$ beträgt. In n-Butanol mit einer kleineren Dielektrizitätskonstanten von 17,1 ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $0,002 \text{ min}^{-1}$.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerungsreaktion in Wasser und in Alkoholen sind im Gegensatz zu den Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungsreaktion nur wenig voneinander verschieden ($0,0514$ bis $0,0645 \text{ min}^{-1}$). Dies deutet darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Konzentration des durch UV-Licht angeregten Lactucins bestimmt wird; und unabhängig ist von dem jeweils reagierenden Alkohol.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Angaben

DC-Trägermaterial: Kieselgel-Fertigplatten mit Fluoreszenzindikator (Merck 5715).

Fließmittel für DC: Butylacetat/n-Butanol/Eisessig/Wasser (85:15:40:20 v/v) (29, 46).

UV-Bestrahlung: Analysen-Quarzlampe, Koffermodell mit Hg-Hochdruckbrenner Q 81 ohne Filter.

Remissionsspektrophotometrische Messung: Zur remissionsspektrophotometrischen Vermessung wurde das Chromatogramm-Spektralphotometer PMQ II der Fa. Zeiss eingesetzt. Die Remissionswerte der Probe und des Untergrundes, die von der substanzfreien Zone wenig unterhalb des Probeflecks gemessen wurde, konnten direkt vom Anzeigegerät abgelesen werden oder es wurden die Remissionsortskurven mit dem Kompensationsschreiber Servogor der Fa. Metrawatt aufgenommen.

3.2. Reindarstellung von Lactucin

3.2.1. Durchführung der Säulenchromatographie mit Kieselgel

10 g Kieselgel (0,05 - 0,20 mm $\emptyset$, Merck 7734) wurden mit einem Lösungsmittelgemisch aus Butylacetat/n-Butanol/Eisessig/Wasser (85:15:40:20 v/v) zu einem Brei verührt und auf eine Säule von 30 cm Länge und 1,2 cm $\emptyset$ gegeben. Dann wurden 100 mg Rohlactucin in ca. 70 ml des obigen Lösungsmittelgemisches gelöst, auf die Säule gegeben und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eluiert. In Reagenzgläsern wurden 15 Fraktionen von 3 ml eluiert und die einzelnen Fraktionen durch DC-Chromatographie untersucht.

Die Fraktionen 1 bis 3 enthielten kein Lactucin und Lactucopikrin, die Fraktionen 4 bis 7 beide Verbindungen und die Fraktionen 8 bis 10 nur noch kleine Mengen Lactucin. Die Fraktionen 8 bis 10 wurden gesammelt und in einer Porzellanschale getrocknet. Der Rückstand war schwach gelblich gefärbt.

3.2.2. Präparative Schichtchromatographie

250 g Kieselgel PF₂₅₄ (Merck 7747) wurden mit Hilfe eines ESGE-Stab in 500 ml Wasser angeschlemmt und auf 2 Glasplatten (20 x 50 cm) gegossen, über Nacht an der Luft getrocknet und im Trockenschrank bei 110° C aktiviert. Nach zweimaligem Entwickeln im Fließmittel: Aceton/Methylenchlorid (1:2 v/v) wurden 200 mg Rohlactucin in Aceton gelöst und mit einer Fortuna-Pipette als Streifen aufgetragen. Danach wurde die Platte in dem oben genannten Fließ-

mittel chromatographiert.

Die Lactucin-Zone wurde unter der UV-Lampe markiert, ausgeschabt, in Aceton gelöst, durch einen Büchner-Trichter abgesaugt. Der Rückstand war gelblich gefärbt und zeigte auf der DC-Platte nur einen Fleck.

3.2.3. Lactucin-Reindarstellung mit Aluminiumoxid

Eine mit Aluminiumfolie umwickelte Säule von 30 cm Länge und 1 cm Ø wurde mit 10 g alkalifreiem Aluminiumoxid (Woelm) beschickt und so lange mit siedendem Wasser eluiert, bis das Eluat keine Trübung mehr zeigte. 100 mg Rohlactucin wurden in der Hitze in Wasser gelöst, mit Aktivkohle behandelt und die heiße Lactucinlösung durch die Aluminiumoxidsäule durchgesaugt. Das Eluat wurde einen Tag lang im Kühlschrank aufbewahrt, die abgeschiedenen Kristalle auf einem Glasfritte abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Dieser Reinigungsvorgang wurde bis zur Entfernung von Verunreinigungen des Lactucins einige Male wiederholt. Schmp. 212 - 214° C (zers.) (Kofler-Heiztischmikroskop).

3.3. Darstellung von Lactucopikrin

3.3.1 Herstellung von Rohlactucopikrin

20 g gefriergetrocknetes Milchsaftpulver wurden mit 120 g Seesand intensiv vermischt und 30 Stunden lang mit getrocknetem Chloroform im Soxhlet-Apparat extrahiert. Die abgeschiedene hellbraune Masse wurde im Trockenschrank bei 60° C getrocknet, im Mörser fein zerrieben, in 1,5 l

siedendes Wasser gegeben, 10 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad gerührt und heiß filtriert. Nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen im Kühlschrank wurden die hellbraunen Kristalle abgesaugt und getrocknet.

3.3.2. Reindarstellung von Lactucopikrin

Das Rohlactucopikrin wurde mehrmals aus der tausendfachen Menge Wasser umkristallisiert. Zur Entfernung von Verunreinigungen wurde eine gesättigte Lösung von Lactucopikrin in Aceton auf eine mit 5 g Polyamid (Merck 7435) gefüllte Säule von 30 cm Länge und 1,2 cm Ø gegeben und mit Aceton eluiert. Diese Reinigung wurde mehrfach wiederholt und die erhaltenen Kristalle nochmals aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 150 - 152° C. (Kofler-Heiztischmikroskop).

3.4. Herstellung eines gefriergetrockneten Milchsaftpulvers

Zur Herstellung eines gefriergetrockneten Milchsafts wurden 100 g Milchsafte der *Lactuca virosa* portionsweise mit etwa der dreifachen Menge Wasser mit einem ESGE-Stab angerührt, in Petrischalen verteilt und im Gefriergetrocknungsgerät getrocknet. Ausbeute: 33,96 g Trockenpulver.

3.5. Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Lactucinlösungen

Zur Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Lactucinlösungen wurden 1,94 mg Lactucin in 100 ml bidestilliertem Wasser, 1,87 mg Lactucin in 100 ml Methanol (uvasol) und 1,815 mg Lactucin in 100 ml Dioxan p.a. gelöst. Diese drei Lösungen wurden auf je drei Bechergläser verteilt, von denen je eines

im Dunkeln aufbewahrt, je eines dem Tageslicht und je eines dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners ausgesetzt wurde. In bestimmten Zeitabsänden wurden die Extinktionen bei 256 nm gemessen.

3.6. Auftragung der Substanzen

In orientierenden Vorversuchen wurde eine größere Reihe von Lösungsmitteln ausgetestet, um herauszufinden, in welchem Lösungsmittel die gleichmäßigste Auftragung möglich war. Dabei erwies sich Aceton als das geeigneteste Lösungsmittel für Lactucin und Lactucopikrin. Bei einigen Versuchen wurde Methanol dem Aceton zugesetzt.

Zur möglichst gleichmäßigen und schnellen Auftragung wurde die in Abb. 36 (siehe S. 123) wiedergegebene Düse zusammen mit einer 10 µl Hamiltonspritze verwendet, wobei ein Stickstoffstrom für eine schnelle Verdunstung des Lösungsmittels sorgte.

3.7. Messung der Absorptionsspektren des Lactucins und Lactucopikrins auf Kieselgel

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren des Lactucins und Lactucopikrins auf Kieselgel wurden je 10 µl 0,03 %iger Lösungen von Lactucin und Lactucopikrin in Aceton und auf Kieselgel aufgetragen und chromatographiert. Die Remissionswerte wurden im Bereich von 300 - 230 nm gegen die substanzfreie Zone wenig unterhalb der Flecken gemessen.

3.8. Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Lactucin auf Dünnschichtchromatogrammen

Zur Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Lactucin auf Dünnschichtchromatogrammen wurden 4,03 mg Lactucin in 10 ml Aceton gelöst. Von dieser Lösung wurden je 10 μ l auf drei Kieselgelplatten aufgetragen und chromatographiert. Zwei Platten davon wurden im Dunkeln aufbewahrt und die dritte Platte dem Tageslicht ausgesetzt. In bestimmten Zeitabsänden wurden die Remissionsgraden der drei Platten spektrophotometrisch vermessen.

3.9. Einfluß der Lichtempfindlichkeit des Lactucins auf die remissionsspektrophotometrische Bestimmung

Zur Prüfung des Einflusses der Lichtempfindlichkeit des Lactucins auf die Gehaltsbestimmung des Lactucins wurden 2,58 mg, 5,31 mg, 7,70 mg, 10,80 mg und 12,15 mg Lactucin und 40,2 mg, 61,0 mg und 80,22 mg gefriergetrocknetes Milchsaftpulver in je 10 ml Aceton gelöst. Auf zwei Platten wurden jeweils 10 μ l der Lactucinlösungen als Standard und der Milchsaftpulver-Lösungen als Probe aufgetragen und chromatographiert. Die Platten wurden entweder im Dunkeln aufbewahrt oder dem Tageslicht ausgesetzt und nach 3, 5, 7, 10, 18, 21, 24 und 28 Tagen remissions-spektrophotometrisch vermessen.

3.10. Prüfung der Reproduzierbarkeit chromatogramm-spektro- photometrischer Meßwerte

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit chromatogramm-spektro-
photometrischer Meßwerte wurde zunächst die Gleichmäßigkeit der Kieselgelschicht durch Messung der optischen Durchlässigkeit bei 500 nm geprüft. Dazu wurden auf 8 Platten 9 Bahnen in Abständen von 2 cm fixiert, wobei die Startpunkte der Randbahnen je 2 cm vom Rand entfernt waren. Die Platten wurden dann mit Hilfe von Markierungs-Leitlinien derart in den Strahlengang gebracht, daß die Durchlässigkeit jeder Bahn in Abständen von 2 cm gemessen werden konnte. Anschließend wurden die Remissionsortskurven aufgenommen. Vier der acht Platten wurden dann nach dreimaliger Behandlung mit Methanol und nach Trocknung erneut auf ihre Durchlässigkeit und Remission hin geprüft. Auf die 9 Bahnen jeder Platte wurden 10 µl einer 0,03 %igen Lösung von Lactucin in Aceton aufgetragen, chromatographiert und die Remissionsgraden der Flecken gemessen.

3.11. Quantitative Bestimmung von Lactucin und Lactucopikrin

Zur Bestimmung von Lactucin nach dem vorgenannten 2-Punktverfahren wurden 1,96 mg, 2,944 mg und 3,97 mg Lactucin und 2,002 mg, 3,082 mg und 3,97 mg Lactucopikrin jeweils in 10 ml Aceton gelöst. Die obigen Lösungen von 2,944 mg Lactucin bzw. 3,082 mg Lactucopikrin wurden als Probelösung, die übrigen Lösungen als Standardlösungen eingesetzt.

Kieselgel-Platten wurden durch Einkratzen vom etwa 1 mm breiten Rillen in neun gleiche Bahnen von 2 cm Breite eingeteilt, wobei je ein Längsstreifen an beiden Rändern freigelassen wurde. Vor dem Auftragen wurden 3 cm vom unteren Rand entfernt neun Startpunkte markiert und die Kieselgelschicht bei diesen markierten Punkten mit einem Draht im Durchmesser von etwa 1 mm entfernt. Auf die so vorbereiteten Startpunkte wurden je 10 µl der Standardlösungen niederer und höherer Konzentrationen alternierend auf die Bahnen 1,3, 4,6,7 und 9 und je 10 µl Probelösung auf die Bahnen 2,5 und 8 aufgetragen. Chromatographiert wurde bei Kammersättigung, Laufstrecke 12 cm.

Meßbedingungen: Wellenlänge: 262 nm; Spaltblende: 8 x 12 mm; Spaltbreite: 0,7 mm; Verstärker: Mindestens Stufe 4; Abstand zwischen Platte und Remissionskopf: 0,5 mm; Bezugsstelle: Eine substanzfreie Stelle der Kieselgelschicht wurde auf 95 % Remissionsgrad eingestellt; Kreutztischgeschwindigkeit: 30 mm/min; Schreibergeschwindigkeit: 120 mm/min.

Die Lactucinmengen jeder Probe wurden bei diesem 2-Punktverfahren mit dem Tischcomputer Olivetti mit Hilfe der eingegebenen Funktionen von Eichgeraden ermittelt⁺⁾ , die sich aus den Meßflecken der benachbarten Standardflecken ergaben.

3.12. Quantitative Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactucopikrin in gefriergetrocknetem Milchsaft

Zur Herstellung der Standardlösungen für die Bestimmung von Lactucin nach dem üblichen 5-Punktverfahren wurden 1,99 mg, 2,51 mg, 3,04 mg, 3,505 mg und 4,07 mg Lactucin in je 2 ml Methanol gelöst und mit Aceton auf 10 ml aufgefüllt. Für die Bestimmung nach dem 2-Punktverfahren wurden die obigen Lösungen von 1,99 mg und 3,505 mg Lactucin als Standardlösungen eingesetzt. Zur Bestimmung des Lactucins in gefriergetrocknetem Milchsaft wurden 117,74 mg Trockenextrakt in 2 ml Methanol gelöst und mit Aceton auf 10 ml aufgefüllt.

Zur Herstellung von Standardlösungen zur Bestimmung von Lactucopikrin nach dem 5-Punktverfahren wurden 2,415 mg, 2,955 mg, 3,555 mg, 4,020 mg und 5,1 mg Lactucopikrin in je 10 ml Aceton gelöst. Für die Bestimmung nach dem 2-Punktverfahren wurden die obigen Lösungen von 2,415 und 5,1 mg Lactucopikrin als Standardlösungen eingesetzt. Zur Bestimmung von Lactucopikrin wurden 119,96 mg Trockenextrakt in 10 ml Aceton gelöst.

+) Herrn Jürgen Lindemann danke ich herzlich für die Aufstellung der Computerprogramme.

Einteilung der Platten: Beim 5-Punktverfahren 8, beim 2-Punktverfahren 9 Bahnen pro Platte.

Beim 5-Punktverfahren wurden je 10 μ l der Probelösung auf die Bahnen 3,4 und 7 und je 10 μ l der fünf Standardlösungen mit steigender Konzentration auf die Bahnen 1,2,5,6 und 8 aufgetragen. Beim 2-Punktverfahren wurden je 10 μ l der Probelösungen auf die Bahnen 2,5 und 8 je 10 μ l Standardlösungen niedriger und höherer Konzentration alternierend auf die Bahnen 1,3,4,6,7 und 9 aufgetragen. Nach dem Chromatographieren wurden die Platten remissionsspektrophotometrisch vermessen (Meßbedingungen: siehe 3.11.).

Zur Bestimmung des Lactucins und Lactuopikrins wurden beim 5-Punktverfahren Eichgeraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet (52). Aus den so gewonnenen Eichgeraden wurden die Mengen an Lactucin und Lactuopikrin des Trockenextraktes ermittelt.

3.13. Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactuopikrin in frischem Milchsaft

Zur Bestimmung des Gehalts an Lactucin und Lactuopikrin in frischem Milchsaft wurden etwa 200 mg Milchsaft in eine verschließbare Rollrandflasche oder in eine Kapillare (bis zu ca. 50 mg) gebracht und in einem entsprechendem Volumen Aceton unter Rühren gelöst. 10 μ l der überstehenden klaren Lösung und die in den Tabellen 20 bis 23 angegebenen Mengen an Lactucin und Lactuopikrin als Standards wurden aufgetragen, chromatographiert und remissionsspektrophotometrisch vermessen (Meßbedingungen: siehe 3.11.).

3.14. Darstellung der Photoprodukte des Lactucins für die
dünnschichtchromatographischen und massenspektro-
photometrischen Untersuchungen

Zur dünnschichtchromatographischen Bestimmung wurden unter Erwärmen auf 50°C

4,97 mg Lactucin in 25 ml bidest. Wasser,	
9,92 " " " 50 " Methanol (uvasol),	
6,15 " " " 25 " Äthanol absolut,	
5,255" " " " " n-Propanol p.a.,	
4,15 " " " " " n-Butanol p.a.,	
5,33 " " " " " n-Amylalkohol p.a. gelöst	

und in einem 100 ml Becherglas im Abstand von 50 cm von oben mit einer UV-Lampe (Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der Fa. Hanau) ohne Filter unter Rühren mit einem Magnetrührer bestrahlt. Wegen Verdunsten wurden Lösungsmittel nachgegeben. Zur Bestimmung der Abnahme der Lactucinkonzentration wurden jeweils 0,1 ml der bestrahlten Lösung mit 3 ml Lösungsmittel verdünnt und UV-spektrophotometrisch vermessen. Die Bestrahlung wurde nach Abnahme der Extinktionsmaxima des Lactucins auf etwa 20 % abgebrochen. Die Lösungen wurden zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Aceton gelöst und eine Lösung von 50 µg Rückstand auf Kieselgel- und Cellulose-Fertigplatten mit Fluoreszenzindikator (Merck 5718) aufgetragen und chromatographiert. Die Massenspektren der Photoreaktionsprodukte wurden mit dem Massenspektrometer CH 7 (Fa. Varian) aufgenommen.

3.15. Spektrometrische Verfolgung der photochemischen
Reaktion des Lactucins

Zur spektrophotometrischen Verfolgung der photochemischen
Reaktion wurden unter Erwärmen auf 50°C

9,1	mg	Lactucin	in	50 ml	bidest. Wasser,
9,31	"	"	"	50 "	Methanol p.a.,
4,99	"	"	"	25 "	Äthanol p.a.,
9,54	"	"	"	50 "	n-propanol p.a.,
9,18	"	"	"	50 "	i-Propanol p.a.,
ca. 5	"	"	"	25 "	n-Butanol p.a.,
ca. 5	"	"	"	25 "	n-Amylalkohol p.a.,
4,9	"	"	"	25 "	95 %igem Methanol p.a.,
4,905	"	"	"	25 "	95 %igem Äthanol p.a.,
9,54	"	"	"	50 "	95 %igem n-Propanol p.a.,
9,18	"	"	"	50 "	95 %igem i-Propanol p.a.

gelöst. Je 1 ml dieser Lösungen wurde mit 20 ml Lösungsmittel verdünnt und 3 ml der verdünnten Lösungen in eine Quarzküvette von 1 cm Schichtdicke mit Teflonstopfen gefüllt. Die Küvette mit der Lösung wurde mit der polierten Fläche nach oben in ein mit Schaumstoff ausgelegtes Kästchen geklemmt, welches auf einer parallel schwingenden Schüttelmaschine befestigt war. Im Abstand von 30 cm über dem Kästchen befand sich eine UV-Lampe (Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der Fa. Hanau) ohne Filter. Neben die Küvette mit der Probelösung wurde eine Vergleichsküvette mit dem entsprechenden Lösungsmittel eingelegt. Unter Benutzung einer Verdunklungsvorrichtung wurden die Küvetten zunächst eine Mi-

nute lang, dann in längeren Zeitabschnitten bestrahlt. Unmittelbar nach jeder Bestrahlung wurden die Spektren von 300 bis 200 nm im Spektralphotometer Beckman DK 1A aufgenommen. Die Bestrahlung wurde bis zur Abnahme des ursprünglichen Extinktionsmaximums auf etwa 20 % durchgeführt.

3.16. Chromatogramm-spektrophotometrische Bestimmung der Photoreaktionsprodukte des Lactucins

Genau 5,00 mg Lactucin wurden jeweils in 50 ml Wasser, Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butylalkohol, n-Amylalkohol und iso-Propanol unter Erwärmen bis auf 50°C in 50 ml Meßkolben gelöst. Je 45 ml dieser Lösung wurden dann in einem auf einer Schüttelmaschine befestigtem Becherglas im Abstand von 38 cm von oben mit einem Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der Fa. Hanau ohne Filter bestrahlt. Nach den in Tabelle 56 angegebenen Bestrahlungszeiten wurden jeweils 0,2 ml Reaktionslösung mit einer Hamilton-Spritze entnommen und mit 2 ml des betreffenden Lösungsmittels in einer Küvette von 1 cm Schichtdicke verdünnt. Anschließend wurden die Spektren dieser verdünnten Reaktionslösungen mit dem Beckman DK 1A Spektralphotometer zwischen 300 und 200 nm aufgenommen. Die Bestrahlung wurde bei einer Umsetzung von 60 % Lactucin abgebrochen, in iso-Propanol bei 40 %. Während der Bestrahlung wurde verdunstetes Lösungsmittel zugegeben.

Nach Beendigung der Bestrahlung wurden die Lösungen zur Trockne eingedampft und die Rückstände in je 5ml Aceton aufgenommen. Je 10 µl und je 20 µl der acetonischen Lösungen

wurden auf Kieselgel-Platten mit unterteilten Bahnen aufgetragen (siehe 3.11.), chromatographiert und remissions-spektrophotometrisch bei 226 nm vermessen (Spaltbreite: 1,5 mm; Kreutztischgeschwindigkeit: 60 mm/min; Schreiberge-schwindigkeit: 120 mm/min).

Zur Bestimmung der Photoreaktionsprodukte in den Alkoholen war eine Eichgerade notwendig, bei der die Flächenquadrate der Remissionsortskurven gegen die Mengen des Umlagerungs-produktes bei der Photoreaktion des Lactucins in Wasser (29,6 %) aufgetragen wurde (siehe Abb. 35).

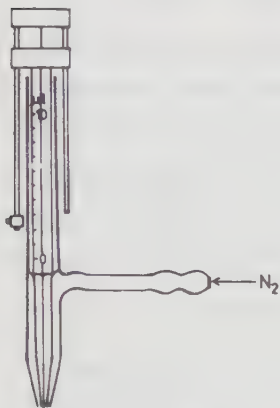


Abb. 36:
Düse mit einer 10 µl
Hamiltonspritze (siehe 3.6.)

Herrn Werner Hoppe möchte ich für seine gewissenhafte Mit-arbeit danken, besonders für die Durchführung mancher UV-Bestrahlung und für die Hilfe bei der Ernte des Lactuca Milchsafte.

4. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ausarbeitung einer Gehaltsbestimmung der beiden Bitterstoffe Lactucin und Lactucopikrin von *Lactuca virosa* und anderen Kompositen, sowie die Erweiterung der Kenntnis der Photoreaktion des Lactucins in Alkohol. Zur Lösung dieser Aufgaben wurde die Remissions-Spektrophotometrie vorwiegend herangezogen. Die im Dunkeln aufbewahrten Lactucinlösungen erwiesen sich über längere Zeiträume als stabil; dem Sonnenlicht und einer UV-Strahlung ausgesetzt zeigten sie nach kurzer Zeit aber schon Zersetzungserscheinungen.

Durch Behandlung der Platten mit Methanol wurde die Empfindlichkeit der Bestimmung merklich heraufgesetzt, die Reproduzierbarkeit hingegen kaum beeinflusst.

Durch Unterteilung der Platten in einzelne Bahnen wurden die sonst auftretenden Randeffekte soweit reduziert, daß auf allen Bahnen gleichwertige und reproduzierbare Werte erhalten werden konnten.

Zur Auswertung der Remissionswerte wurden drei Verfahren herangezogen: Die Auswertung nach der Kubelka-Munk-Funktion, nach den Flächen und den Flächenquadraten, wobei die Flächenquadrat-Methode die richtigsten Werte lieferte. Die Reproduzierbarkeit war bei dieser Methode und bei der Flächenmethode annähernd gleich, jedoch merklich größer als bei der Auswertung nach der Kubelka-Munk-Funktion. Die Reproduzierbarkeit bei der Lactucopikrin-Bestimmung war bei allen drei Verfahren annähernd gleich.

Nach der Flächenquadrat-Methode wurde in einem Milchsaft-Trockenpulver ein Gehalt von 2,73 % Lactucin und von 4,9 % Lactucopikrin ermittelt. Das hierbei angewandte 2-Punkt-verfahren erbrachte die gleichen Werte wie das sonst übliche 5-Punktverfahren.

Außerdem wurde der Gehalt an Lactucin und Lactucopikrin des aus Wurzeln und Stengeln entnommenen frischen Milchsaftes der *Lactuca virosa* und anderer Kompositen nach der Flächenquadrat-Methode bestimmt. Bei *Lactuca virosa* lag der Lactucingehalt in den Monaten Juli bis einschließlich Oktober bei 0,76 % bis 0,04 % und bei Lactucopikrin bei 0,21 % bis 0,05 %. Während der Blütezeit war der Gehalt an Lactucin und Lactucopikrin am größten. In den Wurzeln war der Gehalt an Lactucin und Lactucopikrin meistens geringer als in den Stengeln. Bei anderen *Lactuca*- und *Cichorien*-Arten wurde der Lactucingehalt zwischen 0,05 % und 0,13 % ermittelt. Zur Untersuchung des Milchsaftes waren nur wenige Milligramm Milchsaft erforderlich.

Die photochemische Reaktion des Lactucins wurde in Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, n-Amylalkohol und iso-Propanol durchgeführt. Sie führt zu einem Umlagerungsprodukt und einem, dem eingesetzten Alkohol entsprechenden, Anlagerungsprodukt. Nach Behandlung der Photoreaktionsprodukte mit Dueterium-oxid wurde massenspektrometrisch nachgewiesen, daß bei der Anlagerung Äther und nicht Alkohole entstehen. Der Verlauf der photochemischen Reaktion des Lactucins wurde spektrophotometrisch verfolgt. Dabei weist die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima und die Abnahme dieser

Absorptionsmaxima auf eine Abnahme der Bildung des Umlagerungsproduktes mit steigender Kettenlänge der reagierenden Alkohole hin.

Aus den UV-Spektren konnte errechnet werden, daß bei der Photoreaktion von Lactucin in Wasser 29,6 % Umlagerungsprodukt und 70,4 % Anlagerungsprodukt entstehen. Bei der Auswertung der Dünnschichtchromatogramme der Photoreaktionsprodukte mit Hilfe der Remissionsspektrophotometrie wurde festgestellt, daß bei der Reaktion in Methanol 16,4 %, in Äthanol 10,2 %, in n-Propanol 9,2 %, in n-Butanol 3,4 % und in n-Amylalkohol 1,6 % Umlagerungsprodukt entstehen.

Die Abnahme des Lactucins erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Anlagerungsreaktion in den verschiedenen Alkoholen unterscheiden sich nur wenig, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Umlagerungsreaktion in Wasser, Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol und n-Amylalkohol wie 27 : 13,4 : 8,5 : 8,1 : 2,5 : 1.

5. Literaturverzeichnis

- (1) Madaus, Lehrbuch d. biol. Heilmittel, Bd. II, 969 (1938)
- (2) Dioscurides, Lib. 2. c. 165
- (3) Galen, De aliment. facultatibus. lib. I, c. 40
- (4) Lonicerus, Kräuterbuch 1626, 170D
- (5) Coxe, Transact. of the Am.Phil.Soc., Bd. IV, 387 (1799)
- (6) François, J. de Chimie méd., Juillet 1825, 299
- (7) A. Buchner, Repert f. Pharmaz. 43, 11 (1833)
- (8) G.F. Walz, Ann. d. Pharmaz. 32, 85 (1839)
- (9) H. Ludwig u. A. Kromayer, Arch. Pharmaz. 161, 1 (1862)
- (10) G. Schenck u. H. Graf, Arch. Pharmaz. 275, 36 (1937)
- (11) D.H.R. Barton and C.R. Narayanan, J. chem. Soc. (London) 1958, 963
- (12) L. Dolejš, M. Souček, M. Horák, V. Herout and F. Šorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23/3, 2195 (1958)
- (13) H. Michl u. G. Högenauer, Mh. Chem. 91, 500 (1960)
- (14) I. Behrens, Münchener med. Wochenschr. 33, 139 (1938)
- (15) H. Dibold, Wiener klin. Wochenschr. 53, 10 (1940)
- (16) W. Heesen, Dtsch. med. Wochenschr. 1937, 1731
- (17) J. v. Szabóky, Der Landarzt 22, 192 (1941)
- (18) H.A. Oelkers, Med. Klinik 1940, 1391
- (19) R. Schlags, Med. Welt 1940, 1070
- (20) G. Schröder, Dtsch. Tuberkulosebl. 13, 1251 (1937)
- (21) A.W. Forst, Münchener med. Wochenschr. 32, 1251 (1937)
- (22) A.W. Forst, Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 195, 1 (1940)
- (23) O. Eichler u. H.-G. Scholtze, Klin. Wochenschr. 19, 517 (1940)

- (24) G. Schenck u. H. Graf, Arch. Pharmaz. 277, 257 (1939)
- (25) G. Schenck u. W. Schreiber, Arch. Pharmaz. 278, 185 (1940)
- (26) G. Schenck, W. Schreiber u. H. Graf, Arch. Pharmaz. 278, 337 (1940)
- (27) A. Schmitt, Bot. Arch. 40, 516 (1940)
- (28) G. Schenck u. F. Wendt, Mikrochim. Acta 38, 554 (1951)
- (29) O. Woköck, Dissertation der Freien Universität Berlin 1966
- (30) R.W. Frei, Reflectance Spectroscopy in Thin-Layer Chromatography. In „Progress in Thin-Layer chromatography and Related Methods“, ed.: A. Niederwieser and G. Pataki, Ann Arbor-Humphrey Science Publ., Ann Arbor 1970
- (31) N. Seiler u. H. Möller, Chromatographia 2, 273, 319 u. 470 (1969)
- (32) H. Jork, Z. anal. Chem. 221, 17 (1966). *ibid.* 236, 310 (1968). H. Jork, J. Chromatog. 48, 372 (1970)
- (33) E. Stahl u. H. Jork, C. Zeiss Information 68, 52 (1968)
- (34) E.J. Shellard, Symposiumsbericht „Quantitative Paper and Thin-Layer Chromatography“. Academic Press London and New York 1968
- (35) W. Tausch, Messtechnik 80, 38 (1971), C. Zeiss Druckschrift S 50-735-d
- (36) P. Kubelka u. F. Munk, Z. f. techn. Physik 11, 593 (1931)
- (37) G. Kortüm, W. Braun u. G. Herzog, Angew. Chem. 75, 653 (1963)
- (38) G. Kynast, Chromatographia 3, 425 (1970). Z. anal. Chem. 256, 20 (1971)
- (39) G. Gotschalk, Einführung in die Grundlagen der Materialprüfung, S. 107, 98, 15 u. 93, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1966
- (40) G. Gottschalk, Standard-Kennndaten.

- (41) G. Schenck, M. Huke u. Th. Naumann, Arch. Pharmaz. 297, 703 (1964)
- (42) M. Huke, persönliche Mitteilung
- (43) N.C. Yang and M.J. Jorgenson, Tetrahedron Letters 19, 1203 (1964)
- (44) R.E. Lutz, Ph.S. Bailey, C.K. Dien and R.W. Rinker, J. Am. chem. Soc. 75, 5039 (1953)
- (45) H. Wehrli, R. Wenger, K. Schaffner u. O. Jeger, Helv. chim. Acta 46, 678 (1963)
- (46) W. Rieck, Dissertation der Freien Universität Berlin 1968
- (47) R. Stoermer u. H. Stockmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1786 (1914)
- (48) S.Y. Wang, M. Apicella u. B.R. Stone, J. Am. chem. Soc. 78, 4180 (1956)
- (49) W.H. Urry, F.W. Stacey, E.S. Huyser and O.O. Jureland, J. Am. chem. Soc. 76, 450 (1954)
- (50) I.A. Williams and P. Bladon, Tetrahedron Letters 2, 257 (1964)
- (51) A. Forst u. R. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, 1964
- (52) K. Doerfel, Z. anal. Chem. 185, 1 (1962)

Lebenslauf

Am 12. November 1943 wurde ich als Tochter des Landwirts K'o-ming Yeh und seiner Ehefrau Yün-ho Yeh-Wang, geb. Wang, in Chia-yi/Taiwan geboren.

Nach einer sechsjährigen Volksschulzeit besuchte ich die Oberschule („Taiwan Provincial Chia-yi Girls' Middle School“) in Chia-yi, wo ich im Juni 1962 meine Reifeprüfung ablegte. Im gleichen Jahr, nach Bestehen der Aufnahmeprüfung, begann ich mit dem Studium an der Pharmazeutischen Abteilung des „Taipei Medical College“.

In den Sommerferien 1965 absolvierte ich mein dreimonatiges Praktikum bei der „Johnson Arzneimittel Fabrik“ und in der Apotheke des Taiwan-Provinzkrankenhauses in Taipei. Im Juni 1966 legte ich die Pharmazeutische Abschlußprüfung ab.

Im ersten Halbjahr 1967 arbeitete ich im Labor für Materialprüfung der „Taiwan Provincial Farmers' Association“ und erhielt im Juni 1967 meine Bestallung als Apothekerin. Noch in dem gleichen Monat kam ich nach Deutschland, um in Berlin meine Kenntnisse zu erweitern.

Seit November 1968 beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Schenck am Pharmazeutischen Institut der FU Berlin. Gleichzeitig wurde ich als wissenschaftliche Assistentin mit Teilzeitvertrag angestellt. Die experimentelle Arbeit für die vorliegende Dissertation wurde Ende 1972 abgeschlossen.

Seit dem 27. August 1970 bin ich mit dem Diplom-Politologen Werner Pfennig verheiratet.

Die vorliegende Arbeit wurde von mir verfasst. Die Ergebnisse sind meine eigenen. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten.

Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten.

Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten.

Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten.

Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten.

Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten. Ich habe keine anderen Quellen benutzt, als die in der Bibliographie aufgeführten.

